

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Adsorción de hidrocarburos ligeros y sus mezclas :  
determinación de los coeficientes de difusión**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Francisco Domingo Rodríguez**

DIRECTOR:

**Enrique Costa Novella**

**Madrid, 2015**

Francisco Domingo Rodríguez

TP  
1982  
193



x-53-044277-8

ADSORCION DE HIDROCARBUROS LIGEROS Y SUS MEZCLAS;  
DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION

Departamento de Ingeniería Química  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1982



BIBLIOTECA

**Colección Tesis Doctorales. Nº 193/82**

© Francisco Domingo Rodríguez  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1982  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-24226-1982

A mis Padres.



## RECONOCIMIENTO

La presente investigación, se realizó en los Laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Prof. Dr. D. Enrique Costa Novella y del Prof. Agregado Dr. D. Guillermo Calleja Pardo, a quienes deseo testimoniar, desde aquí, mi profundo agradecimiento por su magisterio y ayuda.

También quiero expresar mi gratitud al Dr. D. Carlos Marrón Taranco, a mis compañeros Luis Cabra Dueñas, Otilio Muñoz Ruiz Pedro García Moreno, y a todas aquellas personas que con su ayuda contribuyeron a la realización de este trabajo.

Así, he de citar al Claustro de Profesores de la Facultad de Química de la Universidad Complutense de Madrid, al que debo mi formación científica, y al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica prestada para el desarrollo de este trabajo.

Madrid, Septiembre de 1981.

"



## I N D I C E

	Pag.
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	2
2.1. CONCEPTO E IMPORTANCIA DE LA ADSORCION GAS - SOLIDO.	5
2.2. TIPOS DE ADSORCION: ADSORCION FISICA Y QUIHICA.	8
2.3. ADSORBENTES INDUSTRIALES.	
2.4. TECNOLOGIA DE LOS PROCESOS DE ADSORCION.	14
2.4.1. CURVAS DE ROTURA DE UN LECHO FIJO.	20
2.4.2. SELECCION DEL ADSORBENTE.	22
2.5. TRATAMIENTO TEORICO DE LA ADSORCION GAS-SOLIDO.	24
2.5.1. EQUILIBRIO DE ADSORCION.	25
1) Variables que influyen en el equi- librio de adsorción.	25
11)Tipos de isoterma.	28
2.5.2. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL EXTERIOR DE LAS PARTICULAS DEL ADSORBENTE.	30
2.5.3. DIFUSION EN EL INTERIOR DEL SOLIDO ADSORBENTE.	31
1) Modelo de poros cilíndricos de Ste- wart y Johnson.	34
11) Modelo de macroporos y microporos.	34
111) Resumen.	35
2.5.5. DIFUSION INTERNA GLOBAL.	41
1) Modelo de difusión en un sólido homogeneo.	41
11) Modelo de difusión en los poros.	42



	Pag
2.5.6. DIFUSION DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES	45
2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.	46
3. INSTALACION EXPERIMENTAL.	49
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.	53
4.1. ADSORBENTE.	53
4.2. MEZCLAS CASEOSAS.	53
4.3. PROCEDIMIENTO OPERATIVO.	53
4.3.1. PREPARACION DE LA INSTALACION: DESGASIFICACION Y REGENERACION.	53
4.3.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCION-DESORCION.	55
5. RESULTADOS.	58
5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.	58
5.1.1. INFLUENCIA DEL GAS DILUYENTE.	58
5.1.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCION-DESORCION	60
1) Adsorbente: Zeolita 13X.	60
ii) Adsorbente: Carbón activo.	64
5.2. EXPERIMENTOS CINETICOS.	66
5.2.1. COMPONENTES PUROS: ADSORCION-DESORCION	66
5.2.2. MEZCLAS BINARIAS: ADSORCION.	74
5.2.3. MEZCLAS TERNARIAS: DASORCION.	86
6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	95
6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.	95
1) Selección del gas diluyente.	95
ii) Experimentos de adsorción-desorción	97
6.2. EXPERIMENTOS CINETICOS.	101
6.2.1. MODELO MATEMATICO.	101
6.2.2. CARACTERISTICAS DEL LECHO ADSORBENTE Y PROPIEDADES MOLECULARES DE LOS AD- SORBATOS Y DILUYENTE.	113
6.2.3. COEFICIENTES DE DIFUSION DE LOS COM- PONENTES PUROS.	113
1) Valores obtenidos.	113

	Pag.
ii) Influencia de las variables:	
Presión parcial de adsorbato.	122
iii) Coeficiente de migración superficial, $D_s$ .	122
6.2.4. COEFICIENTES DE DIFUSION EN MEZCLAS BINARIAS.	128
A) MEZCLA METANO-ETILENO.	128
i) Valores obtenidos	128
ii) Influencia de las variables: Presión parcial de adsorbato y composición de la mezcla.	139
B) MEZCLA ETANO-ETILENO.	142
i) Valores obtenidos.	142
ii) Influencia de las variables: Presión parcial de adsorbato y composición de la mezcla.	155
6.2.5. COEFICIENTES DE DIFUSION EN MEZCLAS TERNARIAS.	158
i) Valores obtenidos.	158
ii) Influencia de las variables: Presión parcial de adsorbato y composición de la mezcla.	180
6.3. ADSORCION DE METANO, ETANO, ETILENO Y SUS MEZCLAS EN CARBON ACTIVO A 20°C: CURVA CINETICA - CARACTERISTICA.	185
7. CONCLUSIONES.	191
8. RECOMENDACIONES.	193
9. APENDICE.	194
9.1. DETALLE DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.	194
9.1.1. CARACTERISTICAS DEL LECHO DE ADSORCION.	194
i) Dimensiones de las partículas.	
ii) Densidad y porosidad de las partículas.	194

	Pag.
iii) Superficie específica.	195
iv) Cálculo del volumen del adsorbente	195
9.1.2. PUREZA DE LOS GASES UTILIZADOS.	195
9.2. DETALLE DEL PROCEDIMIENTO.	196
9.2.1. ANALISIS CROMATOGRAFICO: CONDICIONES GENERALES.	196
9.2.2. CALCULO DEL VOLUMEN DE LA INSTALACION	196
9.3. PROGRAMA DE CALCULO.	200
9.4. TIEMPO DE EQUILIBRIO.	203
9.5. AJUSTE $D_1(K)$ PARA K MENOR DE 2000.	206

## 10. BIBLIOGRAFIA.

## 1. RESUMEN

La investigación objeto de este trabajo constituye parte de un programa que sobre fenómenos de adsorción se viene desarrollando, desde hace algunos años en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

En esta memoria se informa de los resultados alcanzados al investigar la adsorción de los hidrocarburos ligeros metano, etano y etileno, puros y en sus mezclas binarias y ternaria sobre carbón activo a 20°C.

La creciente importancia industrial de las operaciones de adsorción para la separación de mezclas gaseosas estriba en la considerable selectividad de algunos adsorbentes y en las condiciones menos extremas de operación, sustituyendo con ventaja en ocasiones a la rectificación y otras operaciones de separación. Estas ventajas de la adsorción se hacen todavía más patentes cuando se trata de la separación de gases ligeros como el metano, etano, etileno y otros hidrocarburos gaseosos en condiciones normales, - problema típico de refinería para el que aún no se ha encontrado una solución económica satisfactoria. Debido a ello y a la ausencia prácticamente total de datos cinéticos como los coeficientes de difusión en sistemas multicomponentes gas-sólido, imprescindibles para poder predecir las curvas y tiempos de rotura y con ello el diseño de los lechos de adsorción, se consideró interesante proseguir la investigación iniciada en este Departamento con nuevos sistemas de un solo adsorbato y otros que impliquen dos y tres de ellos.

El programa de investigación se planteó en las siguientes etapas:

- Selección de mezclas de hidrocarburos ligeros asequibles y a ser posible de interés industrial.

- Selección de un adsorbente de interés industrial que permitiese realizar medidas con suficiente precisión.

- Selección de un gas diluyente inerte a fin de poder investigar con presiones parciales de adsorbato variable.

- Desarrollo de una técnica experimental precisa para la obtención de datos de equilibrio y cinéticos.

- Determinación experimental de isothermas de equilibrio de adsorción-desorción de los componentes puros y de sus meclas.

- Determinación experimental de los datos cinéticos de adsorción y desorción de los componentes puros y de adsorción de sus meclas binarias y ternarias en distintas condiciones de presión.

- Establecimiento de un modelo matemático que permitiese el cálculo de los coeficientes de difusión interna a partir de los datos cinéticos, tanto de los componentes puros como de sus mezclas binarias y ternarias, en distintas condiciones de presión.

- Correlación y generalización de los valores de los coeficientes de difusión interna obtenidos para los componentes puros y sus mezclas.

Se eligieron los hidrocarburos metano, etano y etileno, dada la importancia de esta mezcla en la industria petroquímica -- cuando se trata de obtener etileno de elevada pureza a partir de la misma.

Se eligió como gas diluyente helio, cuyo comprobado comportamiento inerte evitaba cualquier interferencia durante el desarrollo de la adsorción.

La instalación experimental consta de un circuito cerrado dotado de un compresor que proporciona un flujo continuo a tra-

vés del adsorbente (lecho fluidizado) y un cromatógrafo de gases conectado en paralelo al mismo, que permite analizar en cada instante la composición de la mezcla gaseosa.

Al determinar experimentalmente los datos del equilibrio de adsorción-desorción del metano, etano y etileno a 20 y 50°C sobre zeolita 13X; y a 20°C en carbón activo, se demostró que la cantidad adsorbida a cualquier presión parcial de adsorbato es igual en ambos fenómenos de adsorción-desorción, confirmándose la reversibilidad de los mismos.

Se determinaron experimentalmente los datos cinéticos de adsorción del metano, etano y etileno, puros, en las mezclas binarias metano-etileno y etano-etileno, y en la ternaria metano-etano-etileno, a diferentes presiones parciales en carbón activo a 20°C.

Así mismo, se realizaron experimentos cinéticos de desorción para dichos hidrocarburos en estado puro a una determinada presión parcial y en las condiciones anteriormente citadas.

Para la utilización de los datos cinéticos de adsorción, se planteó un modelo matemático basado en la difusión en los poros que tiene en cuenta el fenómeno simultáneo de migración superficial.

De este modo se han obtenido los valores del coeficiente de difusión interna del metano, etano y etileno, en estado puro, en sus mezclas binarias y ternaria en carbón activo a 20°C.

Para un mismo adsorbato, los valores de los coeficientes de difusión interna disminuyen al aumentar la presión parcial del mismo, mientras que para distintos adsorbatos y un valor dado de la presión parcial de los mismos aumenta en el orden: metano, etileno y etano. Los valores encontrados están comprendidos en el intervalo  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s. También se han podido calcular los valores del coeficiente de migración superficial de dichos hidrocarburos en estado puro, apreciándose un ligero aumento de los mismos con el recubrimiento de la superficie del adsorbente. Los valores medios obtenidos son del orden de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s.

Al estudiar la difusión de las mezclas metano-etileno,-

etano-etileno y metano-etano-etileno en las mismas condiciones experimentales que para los componentes puros; exceptuando el caso - del etileno en sus mezclas binarias con metano, se encontró que los coeficientes de difusión interna de estos hidrocarburos son siempre inferiores a los observados cuando se encontraban en estado puro. La gran diferencia en la capacidad de adsorción entre metano y etileno en carbón activo, motiva que los coeficientes de difusión observados para el etileno no estén afectados por la presencia del metano.

Al representar los valores del coeficiente de difusión interna del metano, etano y etileno, puros, y en sus mezcla binarias y ternaria, frente a las pendientes medias de sus respectivas isothermas de equilibrio, se ha encontrado que se ajustan a una curva única que caracteriza la velocidad de difusión en el carbón activo utilizado. A partir de la misma, se puede determinar el coeficiente de difusión interna de cualquiera de estos hidrocarburos - - (puros o en mezclas) para cualquier valor de la concentración, sin más dato que el valor medio de la pendiente de la isoterma de equilibrio del componente en la mezcla considerada en las condiciones de presión y temperatura de que se trate.

## 2. INTRODUCCION

### 2.1. CONCEPTO E IMPORTANCIA DE LA ADSORCION GAS-SOLIDO

La adsorción de las moléculas de un fluido, sobre un sólido es un fenómeno superficial consistente en la retención temporal de las moléculas de fluido (adsorbato) sobre la superficie del sólido contra la cual colisiona inelásticamente. El tiempo que permanecen retenidas las moléculas sobre el sólido adsorbente antes - de retornar a la fase fluida es muy variable, dependiendo de la naturaleza del sólido y de la energía cinética de las moléculas, función a su vez de la temperatura.

Si este tiempo de retención es apreciable, se llega a alcanzar un considerable aumento de concentración de las moléculas - sobre la superficie del sólido respecto a la concentración en que se encuentra en el fluido, pudiendo fácilmente alcanzarse un equilibrio dinámico (equilibrio de adsorción) en el que continuamente se adsorben y se desorben las moléculas, aunque en promedio el número de moléculas que permanecen en cada fase sea el mismo. Obviamente, cuando mayor sea la concentración de moléculas en la fase - fluida, mayor será también la concentración superficial de las adsorbidas.

Este aumento de concentración de moléculas sobre la superficie del adsorbente respecto a su concentración en la fase fluida es el fundamento de una de las técnicas de separación de los compuestos de una mezcla fluida que más se utilizan en la actualidad a escala industrial.

Efectivamente, en la práctica se utiliza la adsorción para la separación y purificación de gases y líquidos (Sitting, 1967) secado de los mismos (Fleming, 1966), retención de productos activos de fisión que escapan de los elementos combustibles nucleares



(Roi, 1966), recuperación de disolventes valiosos (Barneby, 1965) ( Razouk, 1966), obtención de vacíos ultraclevados (Gareis, 1965) análisis por cromatografía de gases, etc.

De todas estas numerosas aplicaciones de la adsorción, es sin duda la purificación y separación de mezclas fluidas, y en particular de mezclas gaseosas, la que ha contribuido más decisivamente al considerable auge industrial de esta operación en - - estos últimos años, por sus ventajas respecto a otras operaciones de separación competitivas (destilación, extracción, etc.) Fundamentalmente, dichas ventajas estriban en la alta selectividad y la relativamente elevada capacidad de adsorción que presentan algunos sólidos adsorbentes para determinadas solutos (adsorbatos), incluso para reducidas presiones parciales de los mismos, así como el escaso consumo energético que se requiere para el desarrollo de la operación. Algunas aplicaciones de interés incluyen la purificación del metano, etileno y otros hidrocarburos gaseosos, la recuperación de gases licuados del petróleo (GLP) presentes en el gas natural y en algunos gases de refinería, la separación de olefinas de los gases procedentes de la etapa de craqueo, la recuperación de acetileno y otros hidrocarburos valiosos de las mezclas gaseosas en que se encuentran diluidos, etc. Broughton (1977)

Las ventajas anteriormente citadas se hacen todavía más patentes cuando se trata de separar gases ligeros, como el metano, etano, etileno, propileno y otros que pueden existir como fase condensada a presiones y temperaturas ordinarias en contacto con adsorbentes.. La separación de dichos gases por destilación requeriría la utilización de unidades de alta presión, lo que supondría unos considerables costes fijos y de operación.

En la Tabla 2.1 se han resumido algunas de las operaciones comerciales de separación industrial de hidrocarburos por adsorción en fase gaseosa (Broughton, 1977). Del proceso MOLEX, - por ejemplo, que realiza la separación de parafinas lineales de diversas fracciones petrolíferas, existen siete unidades comerciales actualmente en funcionamiento con una capacidad total de

350.000 T/año y otras cuatro más en construcción; del proceso - PAREX, son ocho las unidades en funcionamiento, con una capaci - dad total de 670.000 T/año y catorce las que están en construcción y del proceso OLEX, existen ya tres en funcionamiento, produciendo 200.000 T/año de olefinas. El volumen total de producto separado mediante estos tres procesos supera ya los cuatro billones - de kilogramos.

TABLA 2 - 1

Algunas operaciones comerciales de separación  
de hidrocarburos por adsorción. (Broughthon, 1977)

PROCESO	SEPARACION
MOLEX	n-parafinas de naftas, queroseno y gasoil.
PAREX	p-xileno de mezclas de hidrocarburos $C_8$ .
OLEX	olefinas de parafinas $C_8-C_{18}$ .
CYMEX	p-cimeno y m-cimeno de sus isómeros.
EBEX	etilbenceno de mezclas de hidrocarburos $C_8$ aromáticos.

No obstante, a pesar de la creciente importancia e interés de la adsorción como operación industrial de separación, el diseño del equipo en el que se realiza (adsorbedores de lecho fijo o lecho fluidizado, tanques agitados, etc.) continúa siendo totalmente empírico, ya que siempre se basa en los resultados experimentales obtenidos en las etapas previas de laboratorio y planta piloto. Ello pone de manifiesto la indudable necesidad de un mayor esfuerzo de investigación encaminado a reducir el empirismo del diseño, fruto del cual se podrían llegar a predecir en el labo

ratorio las curvas de rotura de los lechos fijos industriales. Para ello, el primer paso debería ser, naturalmente, la obtención experimental en el laboratorio de datos básicos de adsorción, como son las isotermas de equilibrio de los compuestos puros y sus mezclas, y sobre todo los coeficientes de difusión de los adsorbatos en el interior de los poros del adsorbente, parámetros que gobiernan la velocidad de adsorción en los procesos controlados por la difusión de los mismos.

## 2.2. TIPOS DE ADSORCION : ADSORCION FISICA Y QUIMICA.

Como ya se indicó, la adsorción gas-sólido es un fenómeno superficial por el que las moléculas de adsorbato quedan retenidas sobre la superficie del adsorbente debido a diversas fuerzas atractivas, resultantes fundamentalmente del reparto asimétrico de todas las fuerzas que intervienen en la interfase.

Es clásica la distinción entre dos tipos de adsorción, atendiendo a la naturaleza de los enlaces que se establecen entre las moléculas de adsorbato y el adsorbente: Adsorción física y adsorción química (De Boer, 1968), (Mattson, 1971), (Hayward, 1964).

En el primer caso, adsorción física, se suele reconocer que las fuerzas atractivas entre adsorbato y adsorbente son de naturaleza física, es decir, se trata de interacciones de tipo coulombico, fuerzas de Van der Waals, etc.. Las moléculas de adsorbatos y también el propio adsorbente mantienen su propia individualidad, dando lugar a unos calores de adsorción de unas pocas kcal/mol. Los pequeños valores del calor desprendido en la adsorción y de la correspondiente energía de activación permiten que la desorción se produzca fácilmente al elevar la temperatura, y que por tanto el fenómeno de adsorción sea reversible.

En las operaciones de separación gas-sólido por adsorción, ésta es casi siempre de naturaleza física, utilizándose los adsorbentes repetidamente tras los convenientes ciclos de regeneración, que pueden llevarse a cabo en instalaciones separadas o en la misma.

Dado que las fuerzas responsables de la adsorción física son del tipo de las implicadas en los procesos de licuefacción de gases, como norma general puede afirmarse que la facilidad relativa de los adsorbatos para adsorberse es similar a la de su licuefacción

En la adsorción química, sin embargo, las interacciones entre adsorbato y adsorbente implican un intercambio o compartición de electrones, por lo que se forman en realidad verdaderos enlaces químicos cuya fuerza de unión es muy superior a la observada en la adsorción física. Además, se trata generalmente de un fenómeno activado, con calores de adsorción también más elevados, del mismo orden que los de una reacción química (hasta 100-150 kcal/mol), necesitándose temperaturas muy superiores para conseguir la desorción. Cuando ésta se produce, (no siempre es posible) suele ir acompañada de una alteración química del adsorbato o del adsorbente. Por otro lado, al formarse verdaderos enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente, no suele presentarse más que una sola capa de moléculas adsorbidas, quedando excluidos los fenómenos de multicapa típicos de la adsorción física.

Debe apreciarse, no obstante, que la distinción entre adsorción física y química no está nítidamente definida, pudiendo presentarse casos concretos de difícil clasificación. Un mismo sistema adsorbato-adsorbente, que a bajas temperaturas presenta un comportamiento físico, puede dar lugar a una quimisorción a temperaturas más elevadas, pudiendo presentarse además los dos fenómenos, físico y químico, simultáneamente.

Más recientemente, se encuentra en la bibliografía (Mattson, 1969) el término de "adsorción específica" para describir aquella que tiene lugar entre elementos estructurales identificables del adsorbato y del adsorbente, con unas energías de enlace variable entre los reducidos valores normalmente asociados a la adsorción física, hasta unos valores característicos de las adsorciones químicas de bajo calor de adsorción. La adsorción específica se presenta preferentemente en los sistemas líquido-sólido con solutos y adsorbentes de naturaleza polar.

### 2.3. ADSORBENTES INDUSTRIALES.

La creciente importancia de la adsorción como operación de separación de mezclas fluidas, ha dado lugar al desarrollo de numerosos adsorbentes sólidos, tanto naturales como sintéticos. Sin embargo, son estos últimos los que quizá han cobrado mayor importancia en la actualidad al poderse conseguir en cierta medida síntesis de estructuras y propiedades de sólidos difíciles de encontrarse en la naturaleza. A continuación se hace un breve resumen de los adsorbentes industriales más frecuentes, utilizados tanto en lechos fijos como en lechos fluidizados.

a) Amices moleculares: Son aluminosilicatos cristalinos (denominados zeolitas) de origen natural o sintético, con estructura cristalina muy regular y homogénea que presenta unas cavidades y poros de tamaño único entre 3 y 15 Å generalmente. Esta peculiar característica les confiere una considerable selectividad como adsorbentes, pues el tamaño de las cavidades de la red limita la entrada de las moléculas, excluyendo las que resultan demasiado voluminosas. El efecto selectivo se ejerce también en función de la polaridad de las moléculas.

En la Tabla 2.2 se presentan los tipos de zeolitas sintéticas más frecuentes, indicando el tamaño aproximado de sus poros, y el tipo de moléculas adsorbidas y excluidas, y algunas aplicaciones típicas.

b) Carbones animales (Carbón de hueso): Son carbones porosos obtenidos por destilación destructiva de los huesos de los animales pulverizados y secos a 600-900°C, que se utilizan casi exclusivamente en la decoloración del azúcar. Una vez lavados y quemados de nuevo, se pueden volver a utilizar.

c) Carbones activos: Son también carbones muy porosos, generalmente de origen vegetal, que se obtienen por pirólisis de la madera o del carbón, activándose por un tratamiento con aire o

vapor de agua a elevada temperatura. Dada su amplia distribución de tamaño de poro, encuentran numerosas aplicaciones en la eliminación de gases nocivos del aire, descontaminación de aguas, reflno y decoloración de aceites, recuperación de solutos valiosos en disoluciones diluidas (oro y plata de soluciones de cianuros, etc.).

Algunos carbones activos de tipo sintético presentan una distribución de tamaños de poro mucho más estrecha, entre 5 y 6 Å, que ejercen por tanto una acción mucho más selectiva en la adsorción, similar a la de las zeolitas.

Por ser este el adsorbente utilizado en esta investigación se detallan a continuación algunos datos de interés general sobre su preparación y sus propiedades.

En realidad, existen numerosas patentes sobre la fabricación de carbones activos, dependiendo del tipo de materia prima utilizada (carbones bituminosos, carbón de leña, cáscaras de almendra, coco, turba, serrín de madera,....) y del método seguido para la activación del carbón. Esta suele realizarse de una de las dos formas siguientes:

- 1ª) Activación a bajas temperaturas, consiste en una deshidratación química y en una tostación del material carbonaceo. Las temperaturas de trabajo oscilan entre los 200 y 650°C, y la deshidratación se suele llevar a cabo por la acción del ácido fosfórico, el cloruro de cinc ó el ácido sulfúrico. Estos agentes deshidratantes son los que proporcionan al carbón la porosidad final, a la que también contribuye la acción de los gases oxidantes generados en el proceso.
- 2ª) Activación a elevadas temperaturas, consistente en la oxidación del material de partida previamente sometido a tostación. Las temperaturas suelen estar comprendida entre 800 y 950°C, y la estructura porosa del carbón se consigue por oxidación controlada del mismo, con aire o vapor de agua.

TABLA: 2.2

Zeolitas sintéticas más frecuentes en adsorción: características y aplicaciones

Tamiz molecular	Diámetro nominal del poro (Å)	Moléculas adsorbidas	Moléculas excluidas	Aplicaciones típicas
3A	3	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , He (moléculas con D <sub>n</sub> < 3Å)	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, SH <sub>2</sub> (moléculas con D <sub>n</sub> > 3Å)	Secado de gas de craqueo, etileno y etanol.
4A	4	SH <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (moléculas con D <sub>n</sub> < 4Å)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (moléculas con D <sub>n</sub> > 4Å)	Secado de gas natural, parafinas líquidas y disolventes. Eliminación de CO <sub>2</sub> del gas natural.
5A	5	n-parafinas, n-olefinas, y n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (moléculas con D <sub>n</sub> < 5Å)	Isocompuestos, anillos de 4 carbonos (moléculas con D <sub>n</sub> > 5Å)	Recuperación de n-parafinas de las naftas y el queroseno.
10X	8	Isoparafinas, isoparafinas (moléculas con D <sub>n</sub> < 8Å)	D-n-butilamina (moléculas con D <sub>n</sub> > 8Å)	Separación de aromáticos.
13X	10	D-n-butilamina (moléculas con D <sub>n</sub> < 10Å)	(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N (moléculas con D <sub>n</sub> > 10Å)	Desulfuración, secado en general, eliminación simultánea de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O

Las propiedades físicas del carbón activo dependerán en última instancia de la materia prima elegida, de las condiciones de carbonización y del sistema de activación utilizado. No espues de extrañar, la existencia de innumerables tipos de carbones activos, lo que complica la elección de un carbón determinado para el proceso que se vaya a desarrollar. Para una descripción más detallada de los procesos de fabricación del carbón activo y sus aplicaciones, pueden consultarse la obra de Hassler, 1974.

En general, la mayoría de los carbones activos comerciales tienen superficies comprendidas entre 500 y 1300 m<sup>2</sup>/gr (método B.E.T.) y porosidades que oscilan entre 0,5 y 3 cm<sup>3</sup> de poros/grs. Las granulometrías pueden ser muy variadas llegando hasta diámetros de 5 mm. Los precios actuales aproximados en el mercado oscilan entre 200 y 300 pts/Kg. (Abram, 1973) (Martín, 1980).

d) Gel de sílice : Es un adsorbente sintético, muy poroso, no cristalino, preparado a partir del gel precipitado al tratar con un ácido una solución de silicato sódico. Se utiliza normalmente para el secado de gases y líquidos; y también para la purificación de hidrocarburos.

e) Alúmina y bauxita activadas : Son alúminas porosas y cristalinas de origen sintético y natural, respectivamente (en el caso de la bauxita pueden existir contaminantes como la caolinita, óxidos de hierro, etc, presentes en el mineral original). Ambas se activan y regeneran con facilidad por calentamiento. Se utilizan preferentemente para la deshidratación del aire y otros gases o líquidos, y en ocasiones para eliminar cuantitativamente la mayoría de las bacterias aerobias y anaerobias.

f) Arcillas activadas : Son arcillas naturales, porosas y cristalinas, principalmente aluminosilicatos derivados de minerales como la montmorillonita, la sepiolita, la atapulgita o las bentonitas. Se utilizan en la decoloración, secado y purificación de la mayor parte de las fracciones y productos petrolíferos líquidos. Generalmente se desechan después de su utilización.



g) Resinas sintéticas : Son fundamentalmente polímeros sintéticos a base de poliestireno y ester acrílico, con elevada superficie específica y tamaños medios de poros comprendidos entre 5 y 50 Å. Desde el punto de vista estructural, son esferas porosas de unos 0,5 mm de diámetro, constituidas a su vez por un conjunto de esferas de unos  $10^{-4}$  mm de diámetro (Stevens, 1975). Tienen un campo de aplicación más restringido que el de los carbones-activos o los tamices moleculares, aunque se utilizan extensamente en intercambio iónico. Se conocen en el mercado con diversos nombres, como el de amberlitas

#### 2.4. TECNOLOGIA DE LOS PROCESOS DE ADSORCION.

Una instalación de adsorción consta básicamente de tres partes: a) sistemas de almacenamiento, transporte y manipulación del adsorbente, b) equipo de adsorción propiamente dicho y c) equipo de regeneración del adsorbente. De ellas, la fundamental es evidentemente la segunda, cuyo diseño constituye uno de los problemas cruciales de la operación de adsorción. Este diseño no resulta fácil, por depender de un gran número de variables, tanto del sólido como del fluido.

El establecimiento de las condiciones de operación del equipo de adsorción suele ser un punto importante del diseño, ya que el rendimiento y la selectividad de la separación deseada suele estar bastante influenciada por ellas. Sin embargo, la regeneración del adsorbente no suele ser tan crucial desde el punto de vista técnico (no así del económico), ya que generalmente, aunque no siempre, se puede realizar en condiciones más drásticas.

En la adsorción de gases, los tipos de adsorbedores más frecuentes suelen ser lechos fijos (circulación ascendente y descendente), los de lecho móvil y los de lecho fluidizado. Los sistemas de tanques agitados solo tienen aplicación en la adsorción de líquidos.

Los lechos fijos de adsorción, por ser los más simples

son los más extendidos, actuando además como filtro previo para la retención de los posibles sólidos en suspensión. Pueden operar a presión prácticamente atmosférica ó a presión elevada. Además, los lechos fijos pueden ser individuales o estar conectados en serie o paralelo. Normalmente en operaciones de una sola etapa se utilizan cuando la zona de transferencia de materia en el lecho (denominada zona de adsorción como se verá más adelante) es corta, es decir, - cuando la saturación del adsorbente alcanza poco después de que la mezcla gaseosa haya entrado en contacto con él y cuando la capacidad del adsorbato es elevada. A su vez, los lechos en serie se suelen utilizar cuando se desea una mayor eficacia en la utilización del adsorbente, y los lechos en paralelo cuando se manejan caudales gaseosos elevados que requerirían diámetros de lecho excesivos; en este caso, se mezclan las corrientes de efluyentes.

Para poder regenerar el adsorbente gastado sin interrumpir la operación de adsorción se suele disponer de varios lechos - que se van regenerando cíclicamente, de uno en uno, mientras los de más continúan en su etapa de adsorción.

Los lechos móviles empaquetados proporcionan un contacto en contracorriente entre sólido y fluido, ya que éste se hace circular ascendentemente a través del lecho que desciende por gravedad. Así, periódicamente se elimina parte del adsorbente por la zona inferior del adsorbedor, a la vez que se va añadiendo por la parte superior cantidades iguales del adsorbente regenerado. El volumen del lecho eliminado cada vez suele ser variable, entre un 2 y un 10% del total del lecho, lo que supone éste se haya regenerado totalmente con unas 10 a 50 eliminaciones. Sin embargo, este tipo - de lechos requieren generalmente que la cantidad de sólidos suspendidos en el gas de salida sea inferior a 10 mg/l, lo que implica - normalmente la utilización de sistemas de eliminación de dichos sólidos de la corriente efluente.

Los tamaños de los lechos fijos o móviles también pueden ser muy variados, pudiendo alcanzar valores bastante considerables. Así, no resulta extraño encontrar adsorbedores operando sin pro-

blemas con una altura de lecho de hasta 15 metros.

Los adsorbedores de lecho fluidizado, como se sabe, - presentan la ventaja de una total homogeneidad del adsorbente en el lecho, del cual entra y sale continuamente con un caudal medio que permita mantener el régimen estacionario en la operación continua de adsorción. Naturalmente, como en el caso de los lechos móviles, requieren el funcionamiento simultáneo de la unidad de - regeneración para mantener el adsorbente en ciclo cerrado. Estos lechos han adquirido mayor importancia a medida que se han ido mejorando las cualidades mecánicas de los adsorbentes. Aunque el - capital inmovilizado en estas instalaciones suele ser algo mayor que en los casos anteriores, su utilización se va extendiendo cada vez más debido a las ventajas que presentan.

Una modalidad de lecho móvil la constituye la operación denominada hipersorción, en el cual el fluido se pone en contacto en contracorriente con el adsorbente en una columna de pisos perforados, produciéndose la fluidización del adsorbente en cada uno de ellos. En la figura 2.1, se muestra un hipersorbedor con sus dos sectores: el superior donde se desarrolla la adsorción y el inferior, de regeneración del adsorbente, donde se realiza desorción. El adsorbente regenerado se recircula mecánica o neumáticamente desde el sector inferior al superior. Estos tipos de operaciones han demostrado ser más competitivas desde el punto de vista económico que los clásicos lechos fijos de adsorción (Ermenc, 1961).

En cuanto a la regeneración, cuando no se hace también en lechos fluidizado, suele llevarse a cabo en hornos rotatorios u hornos de hogar, dependiendo de la capacidad de la planta, la flexibilidad de operación requerida, la limitación de espacio, etc. Esta etapa suele ser una parte esencial del proceso de adsorción - desde el punto de vista económico.

En la figura 2.2, se muestra un esquema de una típica -- instalación de adsorción con dos lechos fijos (que como ya se dijo operan de forma cíclica en el proceso de adsorción-desorción). En

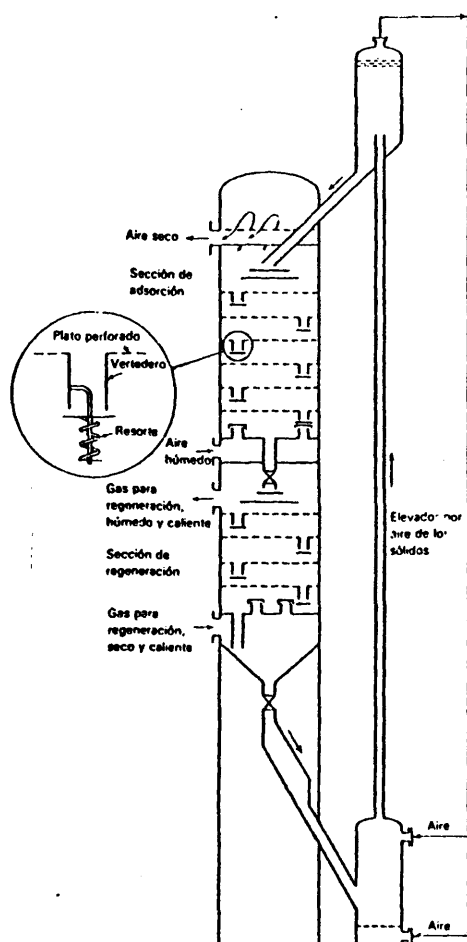


Figura 2.1: Hipersorbedor

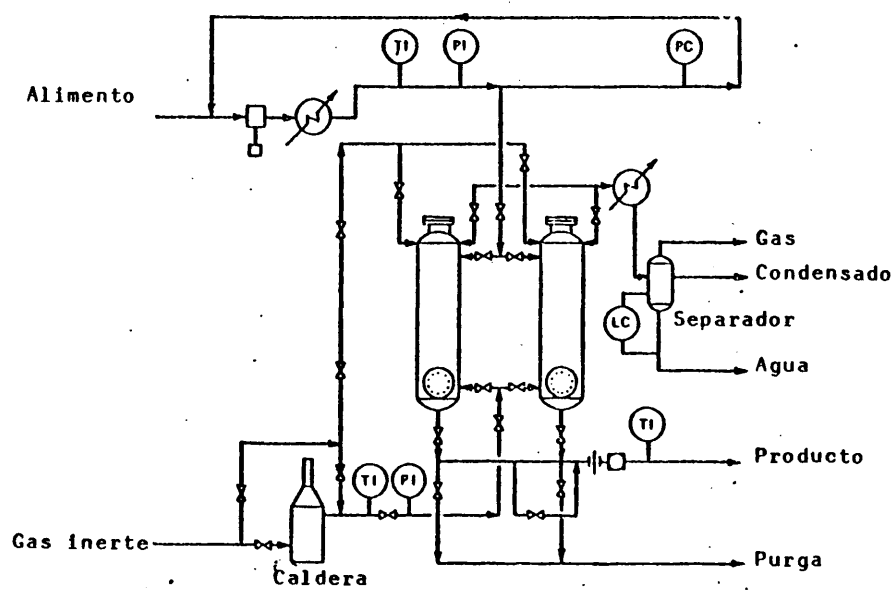


Figura 2.2: Instalación de Adsorción

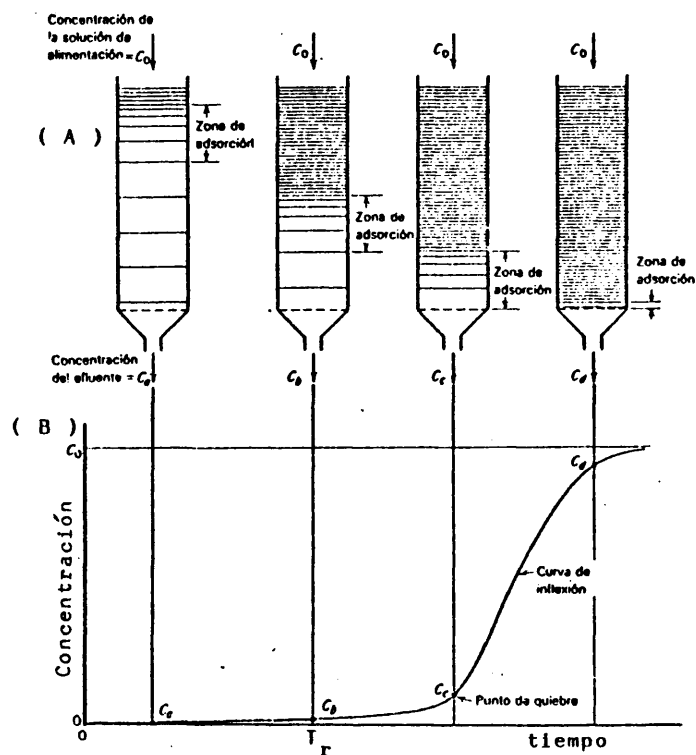


Figura 2.3.: Curva de Rotura

esta figura 2.2, se representan de forma general algunos tipos posibles de regeneración "insitu". Cuando el fluido es un gas o un líquido de bajo punto de ebullición, él mismo suele hacer de fluido de regeneración, calentando a una temperatura suficientemente elevada para completar la desorción hasta un determinado grado. En el caso de líquido de puntos de ebullición más elevados, debe realizarse un escurrido previo, y luego un lavado con un disolvente volátil seguido de calefacción o inyección de vapor de agua (o ambos si fuera necesario).

#### 2.4.1. CURVAS DE ROTURA DE UN LECHO FIJO

Las instalaciones de lecho fijo constan de dos o más lechos adsorbentes, por uno circula el fluido portador del adsorbato a fin de que su adsorbente se vaya saturando del mismo, mientras el otro u otros se regeneran.

Si la velocidad global del fenómeno de adsorción fuera infinita, en cada momento, existiría una sección de lecho que dividiría a éste en dos zonas netamente diferenciadas: desde la entrada hasta la misma, el lecho estaría saturado, mientras que desde ella hasta la salida, el lecho estaría completamente virgen. En la práctica, la separación entre ambas zonas no es nítida, sino que hay una zona de lecho, denominada zona de adsorción, Figura 2.3.a, en la que la concentración del adsorbato varía a lo largo de la misma, según un perfil en forma de S. Esta zona, se desplaza a lo largo del lecho a medida que progresa la operación de adsorción. El tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación hasta que el adsorbato comienza a abandonar el lecho en la corriente de salida, se denomina tiempo de rotura  $T_R$ , parámetro fundamental en el diseño de los lechos fijos, Figura 2.3.b.

El tiempo de rotura  $T_R$  resulta en general difícil de establecer. Ya desde el inicio de la operación, es posible que la concentración del adsorbato en el efluyente no sea nula, sino que tenga un valor finito, tal como se muestra en la Figura 2.3.b. En general, el valor de  $T_R$  aumenta al hacerlo la longitud del lecho, la capacidad de adsorción del sólido y también cuando disminuye el

tamaño de las partículas de adsorbente, el caudal de fluido y la concentración de adsorbato en el mismo.

Por otra parte, la longitud de la zona de adsorción es función de las constantes cinéticas del fenómeno de adsorción: coeficientes de difusión en el interior de los poros, coeficiente de transferencia de materia en el exterior de las partículas sólidas y constantes de velocidad de adsorción. Además, dependiendo del tipo de isoterma de adsorción, la longitud de la zona de adsorción aumentará de forma continua a lo largo de todo el lecho; o bien, después de un cierto período, se estabiliza permaneciendo constante su longitud hasta que alcanza el extremo del lecho.

Existen en la bibliografía modelos teóricos que predicen la forma de las curvas de rotura de un lecho fijo si se conocen previamente datos básicos como la isoterma de adsorción, el coeficiente de difusión en el interior de los poros del adsorbente, y el coeficiente de transferencia de materia en el exterior de las partículas.

Dichos modelos matemáticos que estudian el comportamiento dinámico de los lechos fijos de adsorción, han recibido considerable atención en la bibliografía. Los primeros investigadores utilizaron métodos analíticos para describir el fenómeno de separación. Huugen y Marshall (1947) desarrollaron un modelo en el que se supone que la resistencia a la transferencia externa es la controlante del fenómeno. Llegaron a una solución, aplicable cuando la curva de equilibrio es lineal.

Nusselt (1911), Schumann (1929), Anzelius (1926) y Furmas (1932), desarrollaron modelos matemáticos análogos para sistemas en los que controlan la adsorción superficial o la transferencia externa. Thomas (1951), Rosen (1952), Edeskuty y Amundson (1952) a, b, c proponen un modelo en el que la transferencia externa es la única etapa controlante. Hall y Colb (1966) presentaron una resolución gráfica para sistemas con isothermas lineales cuando controlan los mecanismos de difusión en los poros y en la superficie del sólido.



La aparición de las calculadoras ha conducido a resoluciones rápidas de las ecuaciones diferenciales y el complejo comportamiento del sólido adsorbente en los lechos fijos ya no es un obstáculo para los modelos rigurosos. Los trabajos bibliográficos son cada vez más elaborados y consideran tanto condiciones no lineales para las isotermas de equilibrio, así como la resistencia de las tres etapas implicadas en el fenómeno de transferencia de materia: Masamune y Smith (1964), Ahn (1966), Meyer y Weber (1967).

Las soluciones mediante diferencias finitas han sido posibles gracias a la ayuda de las calculadoras. Estos métodos han sido aplicados recientemente a los modelos rigurosos previamente propuestos: Brown (1978), Zwiebel (1978), Rasmuson (1980).

#### 2.4.2. SELECCION DEL ADSORBENTE.

Apesar de los avances realizados en los últimos tiempos, la dificultad de fabricar adsorbentes de características definidas y uniformes ha sido y sigue siendo una de las causas principales por las que las aplicaciones de la adsorción no sean tan numerosas como las de otras operaciones de separación. Sin embargo, el mejor conocimiento de los adsorbentes, así como la mejora de los medios de fabricación, han determinado un aumento de la popularidad de la adsorción como operación de separación. Entre las características más relevantes que debe tener un adsorbente industrial conviene destacar las siguientes:

- Forma y tamaño: Los adsorbentes, se suelen utilizar en forma granular, variando su tamaño desde unos 12 mm hasta unas 50  $\mu$  de diámetro. Conviene que la forma y tamaño de las partículas sean tales que causen la mínima pérdida de carga en el fluido que atraviesan los lechos fijos de la mismas sin ser arrastrados por él. En el caso de los lechos fijos móviles, la forma y tamaño de las partículas deben ser tales que faciliten su movimiento y desplazamiento.

- Selectividad: Debe de ser elevada para permitir la separación deseada con un reducido número de etapas o con un lecho -

de dimensiones moderadas. Conviene tener presente que la selecti no solo depende de las características de los adsorbatos para un adsorbente determinado sino de las composiciones de las meclas de los mismos.

-Capacidad :Conviene que sea lo más elevada posible con el fin de reducir al máximo el volumen de la instalación para una determinada producción. Esta propiedad suele estar relacionada - con la selectividad, pues un aumento en la capacidad de adsorción al variar el tipo de adsorbente, da lugar a una disminución en la selectividad de la separación.

- Regeneración: Salvo en determinadas ocasiones, la regeneración del adsorbente una vez utilizado es tan importante como la adsorción propiamente dicha. Por ello, los adsorbentes deben dar lugar a una adsorción física claramente reversible, pudiendo realizarse luego la adsorción sin necesidad de recurrir a condiciones extremas de temperatura y afectar finalmente a su periodo de vida.

- Resistencia mecánica y a la abrasión: Deberá ser la - adecuada para que en lechos fijos; las partículas inferiores soporten el peso de las superiores sin romperse. Convendrá además que la dureza de las partículas permitan su desplazamiento en lechos - móviles, y en general su manejo, sin reducir de tamaño.

- Características de filtrabilidad: Estas características serán importantes en los adsorbentes para meclas líquidas, de las que deben ser separados fácilmente por filtración, aun previendo el uso de coadyugantes de filtración.

- Coste: Se comprende que el coste del adsorbente será - casi siempre factor de máxima importancia, dependiendo la elección final no solo de los factores técnicos sino también de los económicos.

## 2.5. TRATAMIENTO TEORICO DE LA ADSORCION GAS-SOLIDO.

Al considerar el fenómeno global de adsorción gas-sólido, pueden distinguirse diferentes etapas en serie, que se pueden resumir en las siguientes:

- i) Transferencia externa de los adsorbatos desde el seno de la fase gaseosa hasta la superficie exterior de las partículas de adsorbente. La resistencia de esta etapa se caracteriza por un coeficiente de transferencia de materia.
- ii) Transferencia de adsorbato a través de los poros del adsorbente, desde la superficie externa de la partícula hasta los centros de adsorción internos. La resistencia de esta etapa se caracteriza por un coeficiente de difusión interna en los poros del sólido.
- iii) Fijación o adsorción propiamente dicha de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, con un cierto desprendimiento de energía (calor de adsorción). La velocidad con que transcurre esta etapa suele ser muy superior a la de las anteriores, por lo que casi nunca resulta controlante.

En el fenómeno inverso de desorción también podían distinguirse otras tres etapas similares a las anteriores para expresar la transferencia de los adsorbatos hasta el seno de la fase gaseosa.

Suponiendo una mezcla gaseosa totalmente homogénea al rededor de las partículas sólidas, conseguida gracias a una intensa agitación, y descartada la tercera etapa controlante, la velocidad del proceso global de adsorción, vendrá determinada por la difusión en el interior de los poros (etapa segunda), cuya resistencia está caracterizada como se ha indicado, por un cierto coe-

ficiente de difusión.

#### 2.5.1. EQUILIBRIO DE ADSORCION

Es evidente, que para un cierto contacto gas-sólido adecuado y un tiempo suficientemente prolongado, la concentración en la fase gaseosa (que va disminuyendo durante la adsorción) y la correspondiente a la fase sólida (que va aumentando) alcanzan valores constantes, correspondientes al equilibrio de adsorción. -- Estas concentraciones de equilibrio de cada sistema gas-sólido, -- dependen de la presión total y de la temperatura, y la función -- que relaciona las concentraciones de ambas fases se denomina isoterma de adsorción del sistema gas-sólido de que se trate.

##### 1) Variables que influyen en el equilibrio de adsorción.

Entre las variables que influyen en el equilibrio de adsorción, y por tanto en la forma de la isoterma de adsorción, cabe citar las siguientes:

1º) Temperatura.

2º) Presión.

3º) Sistema adsorbato-adsorbente.

Respecto a la temperatura, dado el carácter exotérmico -- del fenómeno de adsorción, la concentración del adsorbato sobre -- la superficie del adsorbente, decrece al aumentar la misma para un valor fijo de la presión. En el caso de una mezcla binaria, el -- efecto de la temperatura disminuye las concentraciones de ambos -- componentes en el adsorbente, pero la volatilidad relativa apenas varía, no pudiéndose hacer generalizaciones sobre la misma. Esta circunstancia parece indicar que el comportamiento relativo del -- adsorbente respecto de los adsorbatos no se altera con la temperatura.

En el caso de la adsorción de mezclas gaseosas, un au--

mento en la presión da lugar a un descenso en la volatilidad relativa. Levis (1972), Marrón (1979), y Costa (1981). Por lo tanto, la influencia de la presión es paralela a la del equilibrio líquido-vapor, con la diferencia de que mientras en adsorción no varía la temperatura al hacerlo la presión, los sistemas líquido-vapor presentan una variación continua de la temperatura con la presión.

Ya que las condiciones de adsorción son totalmente isoterma, al aumentar la presión puede ocurrir una condensación capilar. Si se comparan las volatilidades relativas de los sistemas líquido-vapor con las de vapor-adsorbato, éstas últimas resultan ser mayores para unas mismas condiciones de temperatura y presión. Cuando ocurre la condensación capilar, el equilibrio podría variar en la dirección del sistema líquido-vapor, esto es, disminuyendo la volatilidad relativa.

Respecto al tipo de adsorbato, debe indicarse que cada uno exhibe una diferente afinidad o "apetencias" hacia un determinado adsorbato, la cual está determinada por factores tales como la estructura cristalina, composición, etc.

Además, como es lógico, las propiedades del adsorbato -- también influyen sobre la forma de la isoterma de adsorción. Los principales factores que afectan a la facilidad con que una molécula gaseosa se adsorbe sobre un sólido poroso, son, su estructura, su peso molecular, su punto de ebullición y su polaridad, que pueden guardar entre sí una cierta relación.

Para moléculas gaseosas del mismo número de átomos de carbono pero de diferente grado de insaturación, las diferencias en los pesos moleculares y en los puntos de ebullición son relativamente pequeñas, siendo la diferencia de estructura la que influye preferentemente. Así, por ejemplo, en el caso del sistema etano-etileno, éste último es el compuesto más volátil, exhibiendo menor capacidad de adsorción que el etano cuando se utiliza carbón activo. Sin embargo, si la adsorción se realiza sobre tamiz molecular 13X, de mayor polaridad, la selectividad respecto a la es--

estructura es la que predomina, invirtiéndose las volatilidades relativas de los dos hidrocarburos, por lo que el etileno (compuesto más polar) es el que resulta adsorbido en mayor proporción.

Así pues, la selectividad del adsorbente hacia las parafinas se manifiesta cuando el adsorbente es de características no iónicas (carbón activo), mientras que son las olefinas los compuestos más retenidos cuando el sólido adsorbente presenta características iónicas (zeolitas). La explicación debe buscarse en el efecto favorable que ejerce la presencia del doble enlace sobre las fuerzas de Van der Waals y de tipo polar que intervienen en dichos sistemas gas-sólido.

Al aumentar el número de átomos de carbono, la influencia del doble enlace se hace más difusa sobre la molécula de la olefina, haciéndose más favorable el efecto preferencial del punto de ebullición.

Respecto a la influencia del peso molecular, al considerar los resultados de adsorción a una misma temperatura para los sistemas compuestos por olefinas y parafinas que difieren en el peso molecular, se aprecia que al aumentar éste se favorece la adsorción, al aumentar la facilidad de condensación sobre el adsorbente.

La capacidad de adsorción, depende fundamentalmente de la estructura molecular y del punto de ebullición cuando se utilizan tamices moleculares como adsorbentes, y prácticamente sólo es función del punto de ebullición cuando el adsorbente empleado es carbón activo.

En contraste con otros adsorbentes, los poros de cualquier tamiz molecular, son uniformes en forma y dimensiones. Las moléculas pueden ser fácilmente adsorbidas, medianamente adsorbidas o excluidas por completo, dependiendo del tamaño de los poros. Los tamices moleculares no sólo separan las moléculas según el tamaño y la configuración, sino que también adsorberán, con prefe--

rencia, según la polaridad o el grado de saturación. En una mezcla de moléculas, suficientemente pequeñas, para entrar en los poros, cuanto más polar o menos saturada sea la molécula, más fuertemente quedará retenida dentro del cristal. Esta doble selectividad, proporciona a los tamices moleculares una gran eficacia como adsorbentes en los procesos de separación de mezclas de hidrocarburos.

En la Tabla 2-2, ya se indicó la variación de la selectividad relativa de los diferentes tipos de tamices moleculares, según el tamaño relativo de las moléculas de adsorbato y del poro del tamiz.

#### ii) Tipos de isothermas.

De acuerdo con la bibliografía, Giles (1960), y como consecuencia de la distinta influencia de las variables sobre el equilibrio de adsorción, pueden distinguirse distintos tipos de isotermas. Así, de acuerdo con la forma de la porción inicial de la curva de equilibrio (concentración en la fase gaseosa frente a concentración en la fase sólida), las isothermas pueden ser de los cuatro tipos representados en la Figura 2.4.: En las de tipo S, la forma de la curva es convexa respecto al eje de abscisas, mostrando un rápido aumento de la capacidad de adsorción con la concentración de adsorbato en la fase gaseosa. En las de tipo L (Langmuir), -- que suelen ser las más comunes, la forma de la curva es cóncava -- respecto al eje de abscisas, por lo que al contrario que en el -- caso anterior, la capacidad de adsorción crece más lentamente. -- Las isothermas C son lineales y se presentan cuando el soluto penetra en el interior del sólido más rápidamente que el disolvente o diluyente. Finalmente, las isothermas H (alta afinidad) presentan elevados valores de la capacidad de adsorción, incluso para -- pequeñas concentraciones en la fase gaseosa.

Desde un punto de vista práctico, pueden considerarse -- cuatro tipos idealizados de isothermas, a la vez que se ajustan -- bastante bien la mayoría de los sistemas adsorbato-adsorbente -- Hall (1966). Estos cuatro tipos se hallan representados en la Fi

gura 2.5.

Existen diversas ecuaciones teóricas en la bibliografía para describir el equilibrio de adsorción gas-sólido, todas ellas basadas en una serie de hipótesis diferentes sobre el tipo de interacciones moleculares que se producen. Entre ellas pueden destacarse, como más clásicas, las de Langmuir (1918), y Freundlich (1926), existiendo también otras más recientes y más exactas, como la de Radke y Prausnitz (1972).

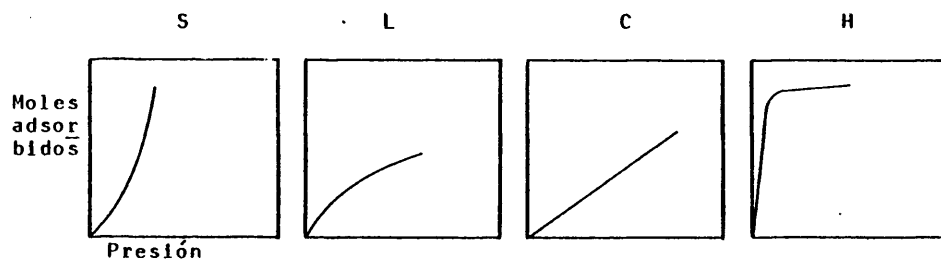


FIGURA: 2.4

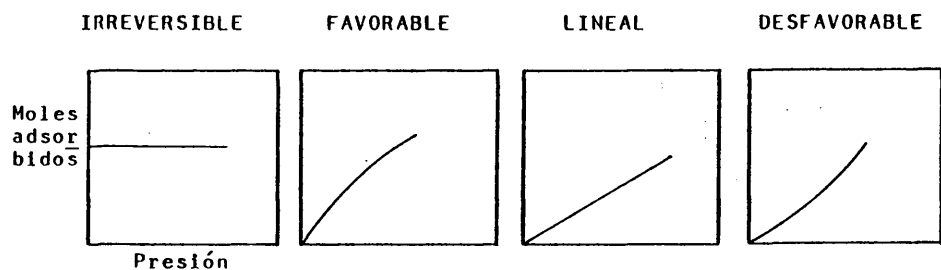


FIGURA: 2.5



## 2.5.2. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL EXTERIOR DE LAS PARTICULAS DEL ADSORBENTE.

La transferencia de las moléculas de una sustancia, desde el seno de la fase gaseosa en que se encuentra hasta la superficie de las partículas de un sólido adsorbente, se expresa mediante un coeficiente de transferencia de materia,  $K_g$ , función -- de las variables del sistema, que se determina experimentalmente. Son numerosas las correlaciones existentes en la bibliografía para poder calcular dicho coeficiente, que alcanzará valores bastante elevados cuando las condiciones de agitación son suficientemente buenas. Entre otras, se puede citar la propuesta por Gamson (1951), que reproduce con bastante precisión los datos experimentales tanto de lechos fijos como fluidizados, cualquiera que sea la dirección de la transferencia de materia y tanto para gases como para líquidos. La correlación de Gamson es la siguiente:

a) Para valores del número de Reynolds modificado, mayores que 100

$$j_d = 1.46 (Re)^{-0.41} (1 - \alpha_L)^{0.2} \quad [1]$$

b) Para valores del número de Reynolds modificado, menores que 100

$$j_d = 17 (Re)^{-1} (1 - \alpha_L)^{0.2} \quad [2]$$

c) Para valores intermedios se interpolan los valores de  $j_d$  entre los de la Tabla 2.3.

En estas expresiones, el número de Reynolds modificado -  $Re$ , se refiere al parámetro  $Re = 6G/a\mu$ , en donde "a" es la superficie de transferencia de materia por unidad de volumen del lecho;  $G$  es el caudal másico por unidad de sección transversal del tubo empleado como soporte del sólido adsorbente y  $\mu$  es la viscosidad de la mezcla gaseosa;  $\alpha_L$  representa en ambas ecuaciones la porosidad del lecho y  $j_d$  es el factor de transferencia de materia de Colburn.

$$j_d = ( Sh ) ( Sc )_f^{2/3} \quad [3]$$

TABLA 2.3.

$\frac{j_d}{(1 - \alpha_L)^{0.2}}$	Re
1.70	10
0.89	20
0.48	40
0.35	60
0.24	100

En esta expresión, el número de Sherwood  $Sh$ , se refiere al parámetro  $Sh = ( K_g \cdot C_i \cdot Mm/G )$ , en donde  $K_g$  es el coeficiente de transferencia de materia,  $C_i$  el valor de las concentraciones de gas inerte, que no se transfiere,  $Mm$  la masa molecular media y  $G$  el caudal másico por unidad de sección transversal de tubo empleado como soporte del sólido adsorbente. El número de Schmidt  $Sc$ , se refiere al parámetro  $Sc = ( \mu / \rho \cdot Dv )^{2/3}$ , en donde  $\mu$  es la viscosidad de la mezcla gaseosa,  $\rho$  la densidad del gas y  $Dv$  el coeficiente de difusión de la mezcla gaseosa. El subíndice  $f$  indica que las propiedades afectadas deben evaluarse como valores medios en la película que se forma sobre la superficie externa del sólido y a través de la cual se realiza la transferencia de materia.

### 2.5.3. DIFUSION EN EL INTERIOR DEL SOLIDO ADSORBENTE.

Si, como se ha indicado, la etapa de adsorción propiamente dicha puede suponerse prácticamente instantánea (adsorción física) y el coeficiente de transferencia de materia a través de la pe

lícula gaseosa que rodea a la partícula sólida es suficientemente elevada (agitación intensa), prácticamente toda la resistencia a la transferencia residirá en la etapa intermedia de difusión en el interior de los poros del sólido adsorbente. Es pues, en esta etapa en la que se centra la atención de los investigadores sobre adsorción en general, y de esta investigación en particular.

#### Modelo teórico.

Si se idealizan los poros de un adsorbente sólido y se suponen rectos, de gran longitud comparada con su diámetro, y de geometría cilíndrica (o incluso ligeramente troncocónica), pueden desarrollarse ecuaciones teóricas para predecir el flujo de componente que se difunde, Petersen (1958), Michaels (1959), Currier (1960), Patler (1973), que resulta proporcional al gradiente de concentraciones, como en el caso más sencillo de difusión molecular libre. Cuando el tamaño de poro es pequeño y las presiones son bajas, el recorrido libre medio de las moléculas puede ser elevado en comparación con el diámetro del poro, de forma que las colisiones de las moléculas con las paredes del poro son mucho más numerosas que entre ellas mismas. En esta situación, conocida como régimen de Knudsen, los coeficientes de difusión son, lógicamente, menores; pudiéndose también llegar a expresiones analíticas para el flujo del componente que se difunde, como la propuesta por Lorentz (1927) para un poro de longitud  $L$  y de radio  $r_e$ :

$$N = \pi r_e^2 \left[ \frac{8}{3} r_e \left[ \frac{RT}{2\pi M} \right]^{1/2} \right] \frac{C_1 - C_0}{L} \quad [4]$$

siendo  $C_1$  y  $C_0$  las concentraciones en los extremos del poro,  $M$  el peso molecular del gas y  $T$  la temperatura absoluta. El término entre corchetes corresponde al denominado coeficiente de difusión de Knudsen, cuya expresión fue poco después generalizada por Clausius (1929) para poros de diferente forma y tamaño, de acuerdo con la ecuación:

$$D_K = 9700 \cdot r_e \cdot \sqrt{T/M} \quad [5]$$

Las expresiones de los coeficientes de difusión de ---- Knudsen, y de difusión molecular libre deducidas a partir de la - teoría cinética de gases:

$$D_K = \frac{2}{3} V r_e \quad [6]$$

$$D_M = \frac{1}{3} V \lambda \quad [7]$$

siendo  $V$  la velocidad media de las moléculas y  $\lambda$  el recorrido libre medio de las mismas. Para el régimen de transición entre el molecular y el de Knudsen, el coeficiente de difusión, de acuerdo con diversos autores: Pollard y Present (1948), Mason y col. - (1961), puede representarse aceptablemente mediante una combinación de los dos anteriores:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \quad [8]$$

Para el caso de mezclas binarias (componente 1 y 2), la anterior ecuación toma la forma:

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1 - \alpha X_1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{K_1}} \quad [9]$$

siendo  $\alpha$  la relación de flujos  $(N_1 - N_2) / N_1$

El fenómeno de difusión a través de medios continuos o pequeños capilares, es sencillo en comparación con la difusión en medios porosos. Para discutir este fenómeno, sería necesario resolver la ecuación de difusión en la complicada región intersticial del medio poroso, lo que resulta totalmente imposible. Por ello, en la práctica se suele considerar el fenómeno de difusión caracterizado por un coeficiente de difusión efectivo  $D_e$ , siendo la relación  $D_e/D$  función únicamente de la geometría microscópica

del medio poroso, encontrándose representada en la bibliografía - por la ecuación:

$$\frac{De}{D} = \frac{\epsilon}{\tau} \quad [10]$$

donde  $\epsilon$  es la porosidad del medio,  $\tau$  es el factor de tortuosidad. Considerando la estructura porosa del medio representada mediante modelos sencillos,  $\tau$  puede llegar a relacionarse con parámetros geométricos. Alguno de los modelos más sencillos propuestos en la bibliografía para describir la difusión en medios porosos son los siguientes:

i) Modelo de poros cilíndricos de Stewart y Johnson (1965)

Es un modelo sencillo, en el que se supone el medio poroso constituido por un conjunto de poros cilíndricos de variada longitud y diámetro. Mediante este modelo se llega a expresiones teóricas del coeficiente efectivo  $De$ , de la porosidad  $\epsilon$  y del factor de tortuosidad  $\tau$  más o menos complejos, en función de la geometría del sistema.

ii) Modelo de macroporos y microporos.

Smith y Wakao (1962) (1964) consideran que la estructura porosa de las partículas adsorbentes está constituida por dos tipos de poros: Unos, propios del sólido adsorbente denominados microporos ( $\epsilon_1$ ) por sus tamaños extremadamente pequeños; y otros, de mayor tamaño, denominados macroporos ( $\epsilon_a$ ), resultantes al prensar el adsorbente para peletizarlo.

El modelo se funda en suponer que las interconexiones entre macroporos y microporos originan tres tipos de trayectorias del gas: Una exclusivamente a través de microporos, otra sólo a través de los macroporos y una tercera a través de microporos y macroporos. Se llega a una compleja expresión del coeficiente de difusión efectiva en función de las indicadas porosidades  $\epsilon_1$ , -

$\epsilon_a$  y los coeficientes de difusión de Knudsen y molecular libre

Este modelo no utiliza el concepto de tortuosidad o cualquier otro parámetro para la determinación del coeficiente de difusión efectivo, pero requiere conocer las porosidades de los macroporos y microporos, así como sus respectivos radios, pudiendo ser aplicado a sistemas con un mismo tipo de poro. Así, considerando un sólido que solamente contenga macroporos,  $(\epsilon)_1 = 0$  se llega a la sencilla expresión:

$$De = \epsilon_a^2 Da \quad [11]$$

en donde  $Da$  sería el coeficiente de difusión en los macroporos -- dada por la ecuación [9], análogamente, en un sólido donde  $(\epsilon)_a = 0$ , el coeficiente de difusión efectivo sería:

$$De = \epsilon_1^2 Di \quad [12]$$

siendo  $Di$  el coeficiente de difusión en los microporos, también -- dado por la ecuación [9]. Comparando las ecuaciones [11] y [12] con la [10], se deduce que:

$$\tau = \frac{1}{\epsilon} \quad [13]$$

Puede apreciarse que este modelo conduce a la proporcionalidad  $De \propto \epsilon^2$  ya puesta de manifiesto por otros investigadores, Weiz y Schwatz (1962).

### iii) Resumen

Los modelos precedentes representativos de los muchos -- que pueden encontrarse en la bibliografía, evidencian la dificultad de expresar matemáticamente el fenómeno de difusión en los poros de los sólidos, abstracción hecha del ulterior fenómeno de adsorción de estar dotada aquélla de propiedad adsorbente.

Modelos más complejos que los acabados de aludir, Butt y Foster (1966), consiguen interpretar satisfactoriamente los diferen

tes mecanismos simultáneos en juego.

Dada la ineludible necesidad de asignar adecuados valores a los coeficientes de difusión en estudio, y considerando que la migración superficial supone una importante contribución a la difusión interna, en el caso de los fenómenos de adsorción, se considerará más importante estudiar el mecanismo de la misma que seguir profundizando en un modelo de difusión más complicado.

#### 2.5.4. MECANISMO DE MIGRACION SUPERFICIAL

La difusión de los gases en el interior de los sólidos porosos, cuando el recorrido libre medio de las moléculas es superior al diámetro medio de los poros, como sucede siempre cuando la presión es igual o inferior a la atmosférica, es siempre difusión-tipo Knudsen. La teoría cinética permite el cálculo de los flujos de sustancias debidos a esta difusión.

Los flujos teóricos, calculados a partir de la teoría cinética y un adecuado factor de tortuosidad, coinciden con los experimentales cuando los sistemas (gas-sólido poroso) considerados no presentan propiedades de adsorción; sin embargo, si la sustancia que se difunde se retiene apreciablemente sobre la superficie del sólido, el valor teórico es siempre inferior al experimental, - en ocasiones hasta un 60 ó 70% del segundo. Barrer (1952), Miller (1962), Rivarola (1964), Masamune (1965), Schneider (1968), Sladek (1974). La diferencia entre ambos flujos, se explica al considerar la concurrencia de otro simultáneo debido a la migración superficial de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido.

Las moléculas adsorbidas, son retenidas sobre la superficie del adsorbente en posiciones de mínima energía potencial. No obstante, tanto la vibración térmica de los átomos superficiales del adsorbente como el intercambio energético con las moléculas ya adsorbidas, determinan fluctuaciones en la localización de las moléculas ya adsorbidas, dando lugar a un desplazamiento superficial de las mismas.

Si se representa por  $E_s$  la energía de activación neces-

ria para que una molécula se desplace a una nueva posición de adsorción, la probabilidad de que la molécula adsorbida adquiriera esta energía, será proporcional a  $e^{-E_s/RT}$ , siendo  $E_s$  menor que el calor de adsorción  $\Delta H$ . Al ser la energía de activación  $E_s$ , inferior a la de vibración térmica  $RT$ , se explican los desplazamientos de las moléculas adsorbidas.

En la bibliografía se encuentra información de la energía de activación  $E_s$  de múltiples sistemas adsorbato-adsorbente. En el caso de adsorción física, ésta resulta ser siempre inferior a 10 Kcal/mol.. En la Tabla 2.4 se indican algunos valores a modo de ejemplo.

TABLA 2.4

Energías de activación para la adsorción de diversos hidrocarburos

Adsorbato	Adsorbente	$E_s \left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right]$	T(°C)	Referencia
Propano	Gel de Sílice	4.5	137 a 50	Schneider (1968)
n-Butano	Spheron 6	4.5	30 a 50	Ross (1956)
n-Butano	Gel de sílice	4.4	50	Schneider (1968)
Isobutano	Vycor Glass	3.0	0 a 50	Gilliland (1958)

Son numerosos los modelos utilizados en la bibliografía para describir la migración superficial en los procesos de adsorción física de gases sobre sólidos porosos. Los primeros investigadores, representaron el transporte superficial mediante la ley de Fick en términos de dos dimensiones, considerando la migración superficial como un fenómeno de difusión, en el que el caudal mo-



lar por unidad de perímetro de la superficie del poro normal a la dirección del flujo ( $N'_s$ ), es proporcional al gradiente de concentraciones mediante el denominado coeficiente de difusión superficial  $D_s$ :

$$N'_s = - D_s \frac{d C'_s}{d x} \quad [14]$$

En este caso, la concentración superficial del adsorbato  $C'_s$ , se define como los moles adsorbidos por unidad de área de sólido.

Sin embargo, Barrer (1941) realizó medidas de adsorción de metales sobre tungsteno, comprobando la existencia de un aumento sustancial de  $D_s$  con  $C'_s$ . El mismo efecto es conocido en una gran variedad de sistemas de adsorción física: Haul(1950), ---- Gilliland(1958), Carman(1951,1954,1956), Ross(1956) y, más recientemente, Horiguchi y col. (1971).

Barrer (1941), atribuyó dicho incremento a la repulsión mutua de las moléculas adsorbidas. Carman(1956), sugiere que la variación del coeficiente de migración superficial con la concentración, obedece a un comportamiento heterogéneo de la superficie del adsorbente, debido a una variación de la energía de activación a lo largo de los centros activos de la superficie.

Algunos intentos para mejorar la representación de la migración superficial se deben a Babbitt(1950), Flood(1952) y Gilliland(1958). Estos autores, representan la fase adsorbida como una película condensada sobre la superficie del sólido, moviéndose en régimen laminar. Smith y Metzner(1964), observaron que los datos de este modelo, no coincidían con los resultados obtenidos para adsorciones físicas de gases, si se consideran constantes los coeficientes de transporte.

Weaver y Metzner(1966), desarrollaron un modelo basado en el estudio cinético del movimiento discontinuo ("a saltos") de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie del sólido. Estos autores atribuyeron el incremento del coeficiente de migra-

ción superficial con la concentración, a un aumento en la distancia recorrida por la molécula en cada salto, a medida que aumenta el recubrimiento de la superficie. Horiguchi(1971), observó que los resultados dados por el modelo discontinuo, no representaban satisfactoriamente los datos de difusión de hidrocarburos en sólidos porosos.

La ecuación [14] representa el flujo molecular de la especie adsorbida, por unidad de perímetro de la superficie del poro normal a la dirección del flujo. Por lo tanto, esta ecuación es aplicable cuando sea conocida la geometría de la superficie; por ejemplo, en un cilindro capilar.

La migración superficial, puede ser expresada en función del área total perpendicular a la dirección de difusión, paralelamente a la ecuación [14] .

$$N_s = - D_{es} \frac{d C_s}{dx} \quad [15]$$

donde  $C_s$  representa los moles adsorbidos por  $\text{cm}^3$  de sólido y  $D_{es}$  es el denominado coeficiente de difusión superficial efectivo.

La relación entre  $D_s'$  y  $D_{es}$  depende de la geometría de los poros del sólido. Uno de los modelos más ampliamente aplicados a la migración superficial, es el denominado de "poros paralelos", que fue desarrollado por Krasuk y Smith(1965) y Rivarola y Smith(1964). Según este modelo, el coeficiente de migración superficial  $D_s$  y el efectivo  $D_{es}$  están relacionados por la ecuación:

$$D_{es} = \frac{D_s'}{\delta_s^2} \quad [16]$$

donde  $\delta_s$  es el factor de tortuosidad de la difusión superficial, definido como la relación entre la longitud equivalente de poro  $L$  y la longitud nominal  $x$  . Según Krasuk y Smith(1965), el valor de  $\delta_s$  está comprendido entre 1.5 y 3.0.

La ecuación [15] debe ser expresada en función de la concentración en la fase gaseosa  $C_g$ . Si la etapa de adsorción es -

rápida respecto a la etapa de transferencia superficial del adsorbato, se puede suponer que la fase gas y adsorbida están en equilibrio. En caso contrario, la relación entre las concentraciones de ambas fases, dependerán de las velocidades intrínsecas de ambos fenómenos. En la bibliografía, no se ha encontrado una teoría que desarrolle adecuadamente este modelo.

Suponiendo que se cumple la condición de equilibrio, y que la isoterma sea lineal, las concentraciones de adsorbato en la fase libre y adsorbida están relacionadas mediante:

$$C_s = K C_g \quad [17]$$

De la ecuación [15] y [17] se obtiene:

$$N_s = - D_{es} K \frac{d C_g}{d x} \quad [18]$$

Es importante destacar, que según esta ecuación, la velocidad de la migración superficial es proporcional al producto de la pendiente de la isoterma de equilibrio por el coeficiente de migración superficial efectivo ( $D_{es} K$ )

Al ser la migración superficial, un fenómeno activado, el efecto de la temperatura puede ser representado mediante la expresión de Arrhenius:

$$D' = D'_{s0} e^{-E_s/RT} \quad [19]$$

Donde  $E_s$  es la energía de activación de la migración superficial. La dependencia de  $K$  con la temperatura, se ajusta a la ecuación de Van't Hoff, ( Smith, 1970 ).

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [20]$$

Donde  $\Delta H$  es el calor de adsorción.

Combinando la ecuaciones [16] , [18] , [19] y [21], se --

se tiene:

$$N_s = - \frac{1}{\delta_s^2} D_s' \cdot K_o \cdot e^{- (1/TR)(E_s' + \Delta H)} \frac{d C_s}{d x} \quad [22]$$

El término exponencial, indica la acusada dependencia del flujo de migración superficial con la temperatura. En esta ecuación, se -- puede observar, que la energía de activación aparente de la migración superficial, está relacionada con  $E_s$  por la ecuación:

$$E_s' = \Delta H + E_s \quad [23]$$

Los valores de  $E_s$  son de unas pocas Kilocalorías por mol (Tabla 2-4). El calor de adsorción  $\Delta H$  es generalmente mayor que éste, particularmente para la adsorción química y siempre negativo. El efecto neto observado es una disminución del flujo de migración superficial al aumentar la temperatura, efecto que será particularmente acusado en el que caso de la quimisorción.

#### 2.5.5 DIFUSION INTERNA GLOBAL.

En los apartados anteriores, se han considerado los fenómenos de difusión en la fase gaseosa que llena los poros de un sólido y la migración superficial de las moléculas adsorbidas sobre la superficie de un adsorbente. Al considerar ahora, la difusión interna global en el interior de un adsorbente poroso, habrá que tener en cuenta, conjuntamente, ambos fenómenos. Los modelos que se encuentran en la bibliografía, pueden dividirse en dos grandes grupos.

##### 1) Modelo de difusión en un sólido homogéneo:

Suponen que el fenómeno de adsorción tiene lugar únicamente en la superficie externa de las partículas. Las moléculas así adsorbidas se difunden, más tarde, a través del sólido adsorbente considerado como fase homogénea. El modelo es demasiado simple y apartado de la realidad, sobre todo en el caso de sólidos muy porosos, no teniendo en cuenta tampoco, los mecanismos verdaderamente implicados en el fenómeno ni las propiedades concernien

tes al sólido, como son el área superficial y la distribución de tamaños de poro.

Utilizando coordenadas esféricas, Rosen, (1952 y 1954) expresó la ecuación diferencial de este modelo de la siguiente forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad [24]$$

donde  $q$  es la concentración de adsorbato en el interior de las partículas. Tras establecer las condiciones límite, Rosen resolvió esta ecuación considerando una isoterma de adsorción lineal. En la Tabla 2.5, se indica esta solución y otras de la bibliografía, para distintos tipos de isothermas y de soluciones.

#### ii) Modelo de difusión en los poros.

Este modelo, considera cada partícula adsorbente como un sistema heterogéneo, integrado por una fase sólida y otra gaseosa, expresando así la complicada estructura porosa de la misma. De esta forma, el flujo total de la sustancia que se difunde, puede expresarse como suma de los correspondientes a las dos fases consideradas:

$$N_T = N_g + N_s \quad [25]$$

refiriéndose los subíndices  $g$  y  $s$  a la fase gas y adsorbida, respectivamente. Expresando los dos flujos  $N_g$  y  $N_s$  de acuerdo con la ley de Fick, en función de las concentraciones de la fase gaseosa,  $C_g$ , y suponiendo lineal la isoterma de equilibrio [17], la expresión [25] conduce a la siguiente:

$$N_T = -D_{eg} \frac{\partial C_g}{\partial x} - D_{es} \cdot K \frac{\partial C_g}{\partial x} \quad [26]$$

representando  $D_{eg}$  y  $D_{es}$  los coeficientes de difusión efectiva de la sustancia considerada en ambas fases. Agrupando términos en la ecuación [26] se llega a:

TABLA 2.5

Modelos de difusión en sólidos homogéneos

A) Isoterma Lineal						
Investigador	Gas ó		Geometría de la Partícula	Baño ó Lecho		Resistencia Externa
	Líquido					
Thomas (1951)	gas	esfera		lecho		no
Rosen (1952, 1954)	líquido	esfera		lecho		si
Colwell y Dranoff (1969, 1971)	líquido	esfera		lecho		si
B) Isoterma no Lineal						
Miller y Clump (1970)	líquido	esfera		baño		no
Kondis y Dranoff (1971)	gas	esfera		baño		no
						analítica (a)
						numérica

(a) El coeficiente de difusión se consideró función de la temperatura y la concentración del gas

TABLA 2.6

Modelos de difusión en los poros

A) Isoterma Lineal					
Investigador	Gas ó Líquido	Geometría de la Partícula	Baño ó Lecho	Resistencia Externa	Solución del Modelo
Masamune y Smith, (1964, a, b; 1965, a, b)	gas	esfera	lecho	si	analítica
Testin y Stuart (1967)	gas	esfera	baño	no	analítica
Chao y Hoelscher (1966)	gas	esfera	lecho	si	analítica
Allen (1968)	gas	cilindro	baño	no	numérica
Nemeth y Stuart (1970)	gas	esfera	baño	no	analítica
B) Isoterma no Lineal					
Lee y Weber (1969, a, b)	gas	esfera	lecho	si	numérica
Meyer y weber (1967)	gas	esfera	lecho	si	numérica
Lee y Chi (1971)	gas	esfera	lecho	no	analítica
Marcussen (1970)	gas	esfera	lecho	si	numérica
Furusawa y smith (1973)	Líquido	esfera	baño	si	(a)

(a): Solución numérica y analítica.

$$N_T = - \left( D_{eg} + K D_{es} \right) \frac{\partial C_g}{\partial x} \quad [27]$$

comparando la ecuación [27] con la clásica ley de Fick de la difusión, se deduce que en el fenómeno de difusión a través de sólidos porosos adsorbentes, la sustancia se difunde con un coeficiente de difusión interno o efectivo expresado por la ecuación:

$$D_i = D_{eg} + K D_{es} \quad [28]$$

así pues, el fenómeno global se caracteriza por un coeficiente de difusión también global  $D_i$ , que agrupa los dos mecanismos por los que transcurre el mismo. No disponiéndose de correlaciones para su evaluación, ni de medidas específicas del mismo, debido a la complejidad implícita en la superposición de los dos mecanismos citados: difusión molecular y de Knudsen (en la fase gaseosa que llena los poros) y migración superficial (en la fase adsorbida sobre la superficie del sólido).

En la Tabla 2-6, se muestra un resumen de la bibliografía basada en el modelo de difusión de los poros.

#### 2.5.6 DIFUSION DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES.

La mayor parte de los trabajos de investigación sobre velocidades de adsorción, se refieren a componentes puros. Sin embargo, son los datos de adsorción de las mezclas multicomponentes, los que proporcionan los parámetros de diseño indispensables. En efecto, la información aprovechable sobre la velocidad de adsorción de mezclas gaseosas es escasa, siendo, además, relativamente modernos los primeros estudios sobre difusión de mezclas binarias, en los que uno de los componentes se considera inerte: Roberts y York (1967), Satterfield y Katzer (1971), Kondis y Dranoff (1971, a y b).

Kokoszka (1970), observó que las velocidades de adsor--



ción del propano y del butano formando mezclas sobre tamiz 5A: eran inferiores a las correspondientes a los componentes puros.

Round y col. (1966), presentaron una solución numérica al modelo matemático que describe la difusión de los componentes de las mezclas gaseosas, en función de los potenciales químicos de los mismos. Estos autores, analizaron los resultados experimentales de Hadgood (1958), sobre mezclas de nitrógeno-metano/tamiz 4A, mediante su modelo matemático. Rieker (1971), estudió las velocidades con que se adsorbían los componentes de la mezcla  $\text{CO}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  sobre modernita de sodio, Ma y Roux (1973), investigaron por su parte la velocidad con que se adsorbían los componentes de la mezcla  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2$  también sobre modernita de sodio.

Ma y Lee (1977), formularon un modelo matemático para la difusión de mezclas binarias de n-butano-i-butano e i-butanol-buteno sobre zeolitas. Comparando las curvas teóricas resultantes del modelo con las obtenidas experimentalmente, determinaron los coeficientes de difusión individuales de cada componente, resultando ser siempre inferiores a los correspondientes a las mismas sustancias puras.

Feng, Stewart (1973) y Feng, Kostrov y Stewart (1974), presentaron un amplio y riguroso estudio de la difusión en mezclas. Según estos autores, la combinación de las ecuaciones [9] y [10] considerando un único tamaño de poro y un aceptable valor del factor de tortuosidad, conducen a grandes errores en los resultados cuando se aplicaban a sistemas de dos o tres componentes. Probablemente, se expliquen las discrepancias al no haber considerado la migración superficial:

## 2.6 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Se ha puesto de manifiesto la importancia de la adsorción como operación de separación, así como la necesidad de disponer de datos cinéticos para los distintos sistemas mezcla/adsorbente, a fin de poder dimensionar los correspondientes lechos de adsorción.

Por otro lado, la presencia en los gases de craqueo de los hidrocarburos ligeros: metano, etano y etileno, dificulta -- y encarece la separación y purificación de la olefina.

Por ello, se pensó que resultaría interesante obtener los coeficientes de difusión de dichos hidrocarburos, tanto puros como en sus respectivas mezclas binarias y ternaria, para diferentes valores de presión y composición e intentar correlacionarlos, tratando de generalizar, al máximo, los resultados.

Necesitándose, para el estudio propuesto, un gas inerte, se empezaría por investigar entre los posibles, para asegurarse de tal carácter, dado el anómalo fenómeno de retención, observado en una anterior investigación de nuestro Departamento, atribuido posteriormente al indebido gas diluyente, considerado inicialmente como inerte.

Así mismo, se decidió utilizar una instalación experimental, análoga a la desarrollada previamente en nuestro Departamento, Marrón (1979)

El programa de investigación abarcaba las siguientes etapas:

1) Experimentos previos para la elección del gas diluyente. Obtención de las isothermas de equilibrio de adsorción-desorción de los hidrocarburos metano, etano y etileno, en carbón-activo y zeolita 13X a 20 y 50° C, con el gas diluyente que resultase seleccionado.

2) Determinación de los coeficientes de difusión interna de los hidrocarburos metano, etano y etileno en carbón activo a 20° C.

a) Influencia de la presión parcial de adsorbato.

3) Determinación de los coeficientes de difusión interna de metano, etano y etileno, en las mezclas binarias metano-etileno

leno y etano-etileno, en carbón activo a 20° C.

a) Influencia de la presión parcial de adsorbato.

b) Influencia de la composición.

4) Determinación de los coeficientes de difusión interna del metano, etano y etileno, en la mezcla ternaria metano-etano-etileno, en carbón activo a 20° C.

a) Influencia de la presión parcial de adsorbato.

b) Influencia de la composición.

5) Correlación y generalización de los valores del coeficiente de difusión interna obtenidos para el metano, etano y etileno, puros y en mezclas en diferentes condiciones de presión y composición, sobre carbón activo a 20° C

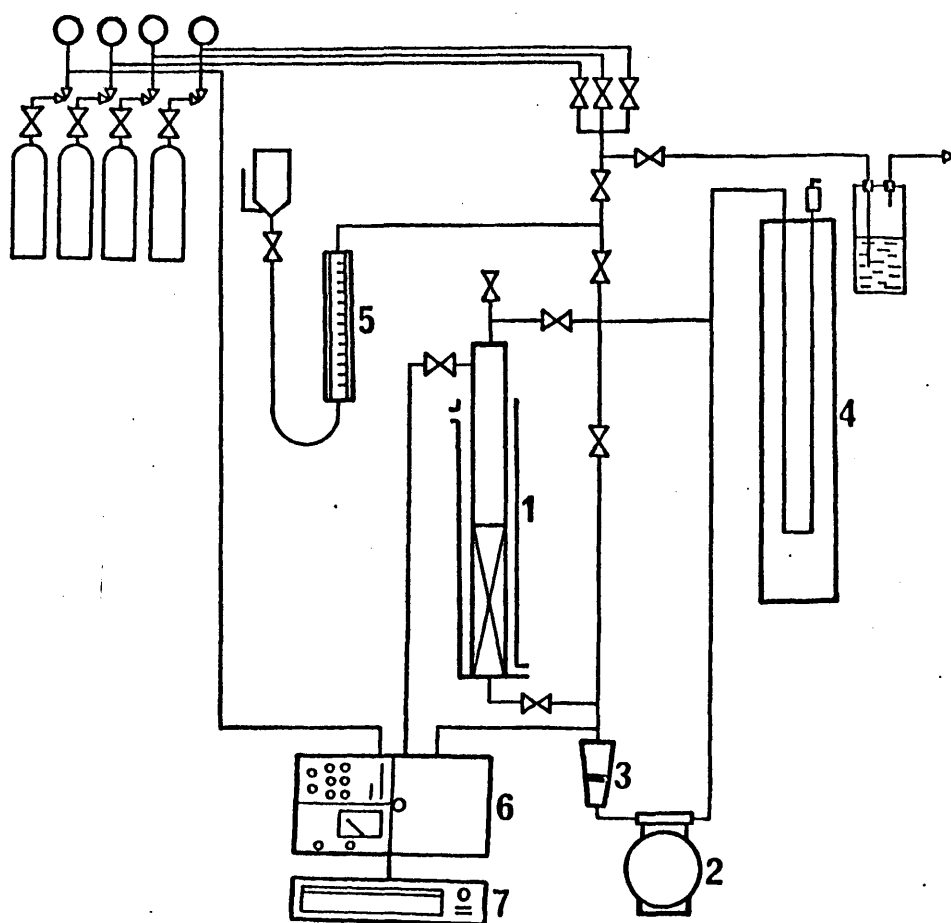
### 3. INSTALACION EXPERIMENTAL

Esta instalación descrita con todo detalle previamente (Costa, 1969) por haber sido utilizada en anteriores investigaciones de nuestro Departamento, consta de los siguientes elementos - integrados en un circuito cerrado, totalmente estanco:

Columna de Adsorción: La columna de adsorción 1 consiste en un cilindro de vidrio pyrex de 5.9 cm de diámetro interno y 65 cm de longitud, en cuya base se ha soldado una placa porosa, de gran apertura de poro, que sirve de soporte al lecho de adsorbente, determinando una reducida pérdida de carga. El lecho adsorbente, aun en el estado de fluidización enérgica, alcanza una altura 10 veces inferior a la de la columna, con lo que se impide el posible arrastre de partículas de adsorbente. Unos 2 cm por debajo de la placa porosa nace una camisa externa, de unos 30 cm de altura con tubuladuras de entrada y salida, para permitir la circulación de líquidos termostatizados a la temperatura deseada; ésta, se mide a la entrada y a la salida, mediante termómetros - contrastados, cuyas lecturas no diferieron nunca en más de 0.1° C.

Compresor: El compresor 2, que es una pieza fundamental del equipo, debe cumplir dos requisitos: suministrar el caudal - suficiente con el fin de que las partículas del adsorbente permanezcan en estado fluidizado, en todas las condiciones experimentales; y por otra parte, debe poseer completa estanqueidad y que en ninguna de sus superficies y elementos internos pueda adsorberse el adsorbato, circunstancia que falsearía los resultados.

Se optó por un compresor de membrana, de la casa Compton tipo 4D - 416 - 2e, en el que todas las partes metálicas en contacto con el gas son de acero inoxidable, y todas las conexiones de -



1. COLUMNA DE ADSORCION
2. COMPRESOR
3. ROTAMETRO
4. MANOMETRO
5. BURETA DE GASES
6. CROMATOGRAFO
7. REGISTRO

entrada y salida del gas, están hechas a base de juntas tóricas de neopreno que garantizan una estanqueidad absoluta.

Instrumentos de Medida y Control: El caudal de gas en cada experimento se midió con un rotámetro 3, de flotador de acero inoxidable del tipo 3/4"-GUSUT-599 y pequeña pérdida de carga. El rotámetro, se calibró con un gasómetro contrastrado y helio de la misma pureza del que se utilizó posteriormente como gas diluyente en los experimentos.

A la salida de la columna de adsorción, se ha conectado un manómetro con mercurio bidestilado 4, de 150 cm de longitud para medir la presión del sistema; además, está conectado a la instalación una bureta de gases 5, de 100 cm<sup>3</sup>, rodeada de una camisa por la que constantemente circula agua a la temperatura ambiental.

La alimentación de gases al sistema, se realizó a través de la bureta indicada, desde varios cilindros con sus respectivos manorreductores.

Se dispusieron válvulas con el fin de aislar el lecho del resto de la instalación, donde van conectados los aparatos descritos anteriormente.

Se consiguió un elevado grado de estanqueidad, gracias a una construcción muy esmerada de todo el sistema, empleándose vidrio pyrex, llaves y grasa de alto vacío y juntas tóricas de metacrilato en todos aquellos casos en que fue necesario realizar uniones, vidrio-metal o metal-metal.

A la salida, los gases se descargan a la atmósfera a través de un frasco de burbujeo.

En la conducción de salida de los gases, se situó una conexión para una bomba rotativa de vacío, capaz de conseguir una presión absoluta del orden de 0.1 mm Hg en el interior de la instalación, con objeto de regenerar el lecho antes de cada nuevo experimento.

Para asegurar una regeneración total del adsorbente, al rededor del lecho y cubriendo con holgura toda su longitud, se instaló una resistencia eléctrica para calefacción, que previamente--calibrada mantuvo una temperatura lo suficientemente elevada para dicha regeneración total.

Las variaciones de la concentración de las mezclas gaseosas, se determinaron con un cromatógrafo de gases 6, unido en paralelo al circuito general de la instalación.

Sistema de Análisis: En el circuito cerrado, constituyente principal de la instalación, se dispusieron dos válvulas, --con objeto de desviar parte de la corriente gaseosa hacia el sistema de análisis, del que retorna al circuito cerrado. Dicho sistema, está formado por: una válvula de gases de toma de muestra gaseosa de volumen constante, un rotámetro que precede a dicha válvula, con el fin de asegurar un caudal de circulación constante, un cromatógrafo de gases con detector de conductividad 6, y un registro 7. Las condiciones de operación de este sistema de análisis, --abarcan suficientemente los límites de trabajo de nuestra instalación.

## 4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

### 4.1. ADSORBENTE

Se seleccionaron como adsorbente un carbón activo de la Compañía Española de Carbones Activos, C.E.C.A., AC-40, por su elevada capacidad de adsorción para los gases elegidos, y por ser quizas uno de los más utilizados industrialmente.

La cantidad total de adsorbente empleada en cada experimento fué de 50 grs en forma de pastillas cilíndricas de diámetro medio de 0,25 mm y con las características físicas y geométricas - que se detallan en el Apéndice 9.1.1

### 4.2. MEZCLAS GASEOSAS

Los gases elegidos para estudiar tanto las isothermas de adsorción-desorción como los coeficientes de difusión interna fueron: metano, etano y etileno, suministrados por la S.E.O. con una pureza indicada en el Apéndice 9.1.2 Siendo las mezclas binarias - metano-etileno y etano-etileno, y la ternaria metano-etano-etileno.

Todas ellas, se prepararon diluidas con helio cuya adsorción en el adsorbente utilizado y en las condiciones experimentadas era despreciable.

### 4.3. PROCEDIMIENTO OPERATIVO

#### 4.3.1. PREPARACION DE LA INSTALACION: DESGASIFICACION Y REGENERACION.

Previamente a los experimentos de adsorción propiamente dicha y siendo fundamental la estanqueidad de la instalación, se comprobó la misma a presiones comprendidas entre  $10^{-1}$  mm y 1100 mm de Hg. Para ello se introdujo helio en la instalación a diferen-



tes presiones y se midieron las variaciones de la misma con el tiempo. Cada comprobación se prolongó durante 48 horas, considerando la estanqueidad aceptable si las variaciones de presión resultaban de 0,1 mm de Hg/h. o inferiores.

Una vez comprobada la estanqueidad, se desgasificaba la instalación y se regeneraba el adsorbente a fin de asegurar la reproducibilidad de las medidas. La desgasificación se lograba conectando al sistema una bomba rotatoria de vacío, con la que se conseguía una presión absoluta inferior a 0,1 mm de Hg, manteniéndose la misma durante 24 horas. Para desorber cualquier producto que pudiera quedar retenido en el adsorbente, se regeneraba el lecho sometiendo a presiones absolutas de 0,1 mm de Hg. y temperaturas de 275°C, durante un periodo que oscilaba entre 8 y 12 horas según la cantidad adsorbida. Para ello se disponía de una resistencia de calefacción debidamente arrollada alrededor de la camisa del lecho adsorbente y rodeada de un aislante de amianto. A medida que se producía la desorción en el lecho, aumentaba la presión en la instalación, volviéndose al valor absoluto de 0,1 mm de Hg. por acción de la bomba rotativa de vacío; esta operación se repetía, manteniendo la calefacción hasta que la presión de 0,1 mm de Hg. no variaba al menos durante 2 horas. De esta forma, se conseguía que las condiciones del adsorbente fueran idénticas antes y después de cada experimento.

Regenerado el adsorbente y desgasificada la instalación, se procedía a la purga de la conducción desde la botella de helio a la instalación hasta asegurar que el gas inyectado en la misma era helio puro. Manipulando las llaves correspondientes se llenaba la instalación hasta alcanzar una presión absoluta de 600 mm de Hg. A continuación, se conectaba la camisa del lecho al baño termostático y se hacía circular por ella el líquido refrigerante o calefactor, hasta que su temperatura se estabilizaba en el valor apropiado para el experimento. La circulación se mantenía durante todo el tiempo que duraba el experimento de adsorción.

La temperatura del laboratorio se mantuvo a 20°C durante

todos los experimentos, merced a un sistema de acondicionamiento de aire. Las variaciones máximas a lo largo de cada experimento fueron de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

Así mismo, se requería que el sistema de análisis, estuviese en condiciones estables de presión, temperatura y caudales de gas portador, en todas y cada una de las partes del cromatógrafo, durante el periodo de tiempo que duraba el experimento.

Las condiciones de análisis más frecuentes se detallan en el Apéndice 9.2.1

#### 4.3.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCION-DESORCION.

Previamente a la realización de los experimentos definitivos, fué necesario determinar el volumen total de la instalación y el volumen de la zona correspondiente al lecho de adsorción, resultando unos valores de  $3038\text{ cm}^3$  y  $1032\text{ cm}^3$  respectivamente, de acuerdo con los resultados que se indican en el Apéndice 9.2.2. A continuación, se purgaban las conducciones y bureta de gases con helio a fin de arrastrar los posibles indicios de otros adsorbentes en las mismas y tener la seguridad de que el gas que se introducía era adsorbato puro en cada caso. Una vez introducido el gas diluyente en la instalación, se cerraban las dos llaves que aíslan el lecho del resto de la instalación. Se introducían entonces -- unas cantidades de adsorbato en la misma y a continuación se ponía en marcha el compresor a fin de homogeneizar la mezcla diluyente-adsorbato. Se cerraba entonces la llave en derivación y se abrían las que comunican el lecho con la instalación.

A continuación, se ponía el compresor en marcha con lo que la presión disminuía rápidamente debido a la adsorción del soluto por el sólido adsorbente. A intervalos regulares se analizaba mediante el cromatógrafo de gases la composición de la fase gaseosa hasta que el valor de la misma se mantenía constante, lo que indicaba que se había alcanzado el equilibrio. Conocida la presión y la composición y por diferencia con respecto a la cantidad de adsorbato introducida al comienzo, se calculaba la cantidad adsorbida

a lo largo del experimento.

El caudal que atravesaba el lecho se conocía a partir de la lectura de un rotámetro convenientemente situado.

Obtenido un punto de equilibrio, se introducía un nuevo volumen de adsorbato en la instalación y procediendo de igual forma a la indicada, se repetía el mismo proceso hasta alcanzar un nuevo punto de equilibrio, prosiguiendo de esta forma hasta llegar a la presión de adsorbato en la fase gaseosa que se deseara. A continuación se procedía a la desorción.

Para ello, cerraban las llaves que aislan el lecho y se conectaba la bomba de vacío, con lo que se eliminaba parte del adsorbato que había en la fase gaseosa. Con las llaves del lecho aún cerradas, se introducía helio en la instalación, hasta lograr que la presión total en el lecho y en el resto de la instalación fuera la misma, lo que se controlaba con ayuda del manómetro diferencial.

De esta forma, cuando se abrían las llaves que aislaban el lecho se establecía un gradiente de concentración de soluto desde el lecho al resto de la instalación, y al poner en marcha el compresor, se originaba un aumento de presión en el sistema debido a la desorción del adsorbato.

Se esperaban cinco minutos para que la mezcla helio-adsorbato se hiciese homogénea por difusión natural. Se ponía en marcha el compresor y se anotaba el caudal que atravesaba el lecho mediante el rotámetro. Cada dos minutos se ponía en marcha el compresor y se analizaba la fase gaseosa, lo que permitía seguir el aumento de presión a lo largo del fenómeno de desorción. El ensayo se daba por terminado, cuando el manómetro de mercurio indicaba que la presión permanecía constante.

Volviendo a aislar el lecho, haciendo vacío en la instalación y repitiendo el resto del proceso, se desarrollaban los experimentos de desorción, a partir de los cuales se podían deducir

- 57 -

los coeficientes de difusión interna, como en el caso de la adsorción.

"

## 5. RESULTADOS

### 5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

#### 5.1.1. INFLUENCIA DEL GAS DILUYENTE

Se han determinado las isothermas de adsorción-desorción del METANO( $M^+$ ) en zeolita 13X, utilizando como diluyente hidrógeno ó helio. Los resultados obtenidos, se muestran en las tablas 5.1 y 5.2, respectivamente.

TABLA: 5.1.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: METANO(M<sup>-</sup>)/13X  
GAS DILUYENTE: Hidrógeno; T=20°C

ADSORCION		DESORCION	
P(M <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P(M <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)
38.20	2.443 10 <sup>-5</sup>	68.67	4.761 10 <sup>-5</sup>
77.20	4.734 10 <sup>-5</sup>	29.86	3.027 10 <sup>-5</sup>
116.40	6.790 10 <sup>-5</sup>	13.38	2.095 10 <sup>-5</sup>
153.60	9.385 10 <sup>-5</sup>	5.63	1.806 10 <sup>-5</sup>

TABLA: 5.2.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: METANO(M<sup>-</sup>)/13X  
GAS DILUYENTE: Helio; T=20°C

ADSORCION		DESORCION	
P(M <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P(M <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)
35.30	2.798 10 <sup>-5</sup>	66.83	5.128 10 <sup>-5</sup>
72.00	5.410 10 <sup>-5</sup>	31.55	2.343 10 <sup>-5</sup>
109.15	8.012 10 <sup>-5</sup>		
145.70	1.057 10 <sup>-5</sup>		

#### 5.1.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCION - DESORCION.

Se han determinado experimentalmente las isothermas de-adsorción-desorción de los adsorbatos puros: METANO(M<sup>-</sup>), ETANO(E<sup>-</sup>) y ETILENO(E<sup>=</sup>) en zeolita 13X a las temperaturas de 20º y 50º C; - y en un carbón activo a 20º C.

##### 1) Adsorbente: Zeolita 13X.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.2 del apartado anterior y en las 5.3 a 5.7 .

TABLA: 5.3.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: METANO(M<sup>-</sup>)/13X  
T = 50°C

ADSORCION		DESORCION	
P(M <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P(M <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)
41.80	9.183 10 <sup>-6</sup>	46.18	8.242 10 <sup>-6</sup>
83.10	1.893 10 <sup>-5</sup>		
125.10	2.644 10 <sup>-5</sup>		

TABLA: 5.4.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: ETANO(E<sup>-</sup>)/13X  
T = 20°C

ADSORCION		DESORCION	
P(E <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P(E <sup>-</sup> ) (mm Hg)	n (mol/gr)
24.75	2.649 10 <sup>-4</sup>	91.52	8.850 10 <sup>-4</sup>
53.00	5.244 10 <sup>-4</sup>	73.77	7.425 10 <sup>-4</sup>
82.20	7.744 10 <sup>-4</sup>	60.26	6.251 10 <sup>-4</sup>
110.50	1.065 10 <sup>-3</sup>	53.50	5.152 10 <sup>-4</sup>



TABLA: 5.5

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: ETANO( $E^-$ )/13X  
T = 50°C

ADSORCION		DESORCION	
P( $E^-$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P( $E^-$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)
18.33	$9.391 \cdot 10^{-5}$	68.00	$3.778 \cdot 10^{-4}$
37.33	$1.857 \cdot 10^{-4}$	48.33	$2.931 \cdot 10^{-4}$
46.00	$2.346 \cdot 10^{-4}$		
64.00	$3.299 \cdot 10^{-4}$		
84.00	$4.191 \cdot 10^{-4}$		
101.33	$4.910 \cdot 10^{-4}$		

TABLA: 5.6.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: ETILENO( $E^=$ )/13X  
T = 20°C

ADSORCION		DESORCION	
P( $E^=$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P( $E^=$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)
0.43	$1.080 \cdot 10^{-4}$	82.14	$2.226 \cdot 10^{-3}$
1.74	$3.337 \cdot 10^{-4}$	64.51	$2.104 \cdot 10^{-3}$
5.87	$7.015 \cdot 10^{-4}$		
14.40	$1.167 \cdot 10^{-3}$		
24.66	$1.515 \cdot 10^{-3}$		
45.55	$1.875 \cdot 10^{-3}$		
73.90	$2.165 \cdot 10^{-3}$		
116.97	$2.369 \cdot 10^{-3}$		

TABLA: 5.7.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION : ETILENO( $E^{\pm}$ )/13X

T = 50°C

ADSORCION		DESORCION	
P( $E^{\pm}$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P( $E^{\pm}$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)
12.70	$3.446 \cdot 10^{-4}$	67.97	$1.134 \cdot 10^{-3}$
32.20	$6.672 \cdot 10^{-4}$	55.93	$1.024 \cdot 10^{-3}$
54.70	$9.811 \cdot 10^{-4}$	50.78	$9.184 \cdot 10^{-4}$
86.50	$1.263 \cdot 10^{-3}$	41.69	$8.369 \cdot 10^{-4}$

TABLA: 5.8

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: METANO( $M^{\pm}$ )/AC-40

T = 20°C

ADSORCION		DESORCION	
P( $M^{\pm}$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P( $M^{\pm}$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)
45.20	$8.980 \cdot 10^{-5}$	56.39	$1.031 \cdot 10^{-4}$
77.20	$1.458 \cdot 10^{-4}$	29.52	$6.385 \cdot 10^{-5}$
103.20	$1.834 \cdot 10^{-4}$		

- 64 -

11) Adsorbente: Carbón Activo.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.8  
a 5.10.

TABLA: 5.9.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: ETANO( $E^-$ )/AC-40

T = 20°C

ADSORCION		DESORCION	
P( $E^-$ ) (mmHg)	n (mol/gr)	P( $E^-$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)
9.51	$2.992 \cdot 10^{-4}$	67.61	$8.862 \cdot 10^{-4}$
56.55	$8.020 \cdot 10^{-4}$	50.71	$7.859 \cdot 10^{-4}$
84.63	$1.037 \cdot 10^{-3}$	39.95	$7.039 \cdot 10^{-4}$
		33.02	$6.338 \cdot 10^{-4}$
		27.75	$5.743 \cdot 10^{-4}$

TABLA: 5.10.

ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION: ETILENO( $E^-$ )/AC-40

T = 20°C

DASORCION		DESORCION	
P( $E^-$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)	P( $E^-$ ) (mm Hg)	n (mol/gr)
9.61	$2.148 \cdot 10^{-4}$	67.90	$6.934 \cdot 10^{-4}$
40.70	$5.240 \cdot 10^{-4}$	49.82	$5.966 \cdot 10^{-4}$
66.63	$6.820 \cdot 10^{-4}$	37.86	$5.209 \cdot 10^{-4}$
96.53	$8.260 \cdot 10^{-4}$	30.44	$4.575 \cdot 10^{-4}$

## 5.2. EXPERIMENTOS CINETICOS.

Se han realizado experimentos cinéticos de adsorción y desorción de los adsorbatos puros. METANO(M<sup>-</sup>), ETANO(E<sup>-</sup>) y ETILENO(E<sup>-</sup>), así como los correspondientes de adsorción de las mezclas binarias METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>), ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>) y de la ternaria METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>), a 20° C. En todos ellos se empleó un carbón activo como adsorbente, y helio como gas diluyente.

### 5.2.1. COMPONENTES PUROS: ADSORCION-DESORCION.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.11 a 5.13

TABLA: 5.11  
CINETICA DE ADSORCION: METANO (M<sup>-</sup>); T=20°C, P(Me)= 521.7

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
Q (kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.024 10 <sup>-2</sup>	1.024 10 <sup>-2</sup>	1.123 10 <sup>-2</sup>	1.189 10 <sup>-2</sup>	1.189 10 <sup>-2</sup>
t (min)	P(M <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )
0	5.85	8.77	18.06	27.32	42.56
0.25	3.30	6.61	15.25	24.73	35.56
2	3.02	6.34	12.96	22.65	35.56
4	2.93	6.29	12.96	22.54	35.56
6	2.90	6.27	12.86	22.44	35.56
8	2.88	6.27	12.86	22.44	34.55
10	2.88	6.27	12.86	22.44	34.55
P <sub>a</sub> (a) (mm Hg)	2.88	6.27	12.86	22.44	34.55
n <sub>b</sub> (b) (mol/gr)	9.01 10 <sup>-6</sup>	1.750 10 <sup>-5</sup>	3.219 10 <sup>-5</sup>	5.050 10 <sup>-5</sup>	7.144 10 <sup>-5</sup>

EXPERIMENTO	6 (c)	7	8	9
Q (kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.481 10 <sup>-2</sup>	1.481 10 <sup>-2</sup>	1.609 10 <sup>-2</sup>	1.893 10 <sup>-2</sup>
t (min)	P(M <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )
0	58.20	100.01	142.50	192.22
0.25	(c)	84.64	123.70	174.22
2		83.13	121.72	172.65
4		83.13	121.72	172.65
6		83.13	121.72	170.29
8		82.37	121.23	170.29
10		82.37	121.23	170.29
P <sub>a</sub> (a) (mm Hg)	52.67	82.37	121.23	170.29
n <sub>b</sub> (b) (mol/gr)	9.950 10 <sup>-5</sup>	1.470 10 <sup>-4</sup>	2.058 10 <sup>-4</sup>	2.714 10 <sup>-4</sup>

(a): P<sub>a</sub>, presión de equilibrio; (b), n<sub>b</sub>, mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida

TABLA: 5.11 (continuación)

CINETICA DE DESORCION: METANO(M<sup>-</sup>); T=20°C, P(He)=588.8 mm Hg

EXPERIMENTO: DESORCION		
$Q(\text{kg/cm}^2 \cdot \text{s}) = 1.545 \cdot 10^{-2}$ , $p(a')$ (mm Hg) = 103.8, $n(b')$ (mol/gr) = $1.821 \cdot 10^{-4}$		
t(min)	P(mm Hg)	
0	34.1	
0.25	54.1	
2	56.1	
4	56.5	
6	57.1	
8	57.6	
10	57.6	
$p_{\infty}(a)$ (mm Hg)	57.6	
$n_{\infty}(b)$ (mol/gr)	$9.937 \cdot 10^{-5}$	

(a'): Presión inicial de equilibrio, (b'): Moles adsorbidos inicialmente en el equilibrio  
(a): Presión final de equilibrio, (b): Moles adsorbidos en el equilibrio.

TABLA: 5.12

CINETICA DE ADSORCION: ETANO ( $E^-$ );  $T=20^{\circ}C$ ,  $P$  (He)= 379.1

EXPERIMENTO	1	2	3	4
$Q$ (kg/cm <sup>2</sup> .s)	$3.223 \cdot 10^{-3}$	$8.223 \cdot 10^{-3}$	$8.901 \cdot 10^{-3}$	$9.238 \cdot 10^{-3}$
$t$ (min.)	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$
0	5.91	12.04	17.83	18.77
0.25	(c)	1.67	3.40	4.61
2		0.91	2.09	3.35
4		0.78	1.89	3.08
6		0.78	1.82	3.05
8		0.76	1.79	3.00
10		0.76	1.79	3.00
$P_{\infty}$ (a) (mm Hg)	0.21	0.76	1.79	3.00
$n_{\infty}$ (b) (mol/gr)	$1.722 \cdot 10^{-5}$	$5.115 \cdot 10^{-5}$	$9.953 \cdot 10^{-5}$	$1.472 \cdot 10^{-4}$

EXPERIMENTO	5	6	7	8
$Q$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$9.573 \cdot 10^{-3}$	$9.908 \cdot 10^{-3}$	$1.057 \cdot 10^{-2}$	$1.123 \cdot 10^{-2}$
$t$ (min)	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$
0	26.66	28.06	42.83	59.65
0.25	7.41	10.02	16.02	24.80
2	5.42	7.98	13.34	21.75
4	5.08	7.64	12.60	
6	5.05	7.64	12.56	20.69
8	5.05	7.55	12.53	20.31
10	5.05	7.55	12.53	20.19
$P_{\infty}$ (a) (mm Hg)	5.05	7.55	12.53	20.19
$n_{\infty}$ (b) (mol/gr)	$2.124 \cdot 10^{-4}$	$2.760 \cdot 10^{-4}$	$3.674 \cdot 10^{-4}$	$4.865 \cdot 10^{-4}$

(a):  $P_{\infty}$  presión de equilibrio; (b),  $n_{\infty}$ , mols. adsorbidos en el equilibrio.



TABLA: 5.12 ( continuación )  
CINETICA DE ADSORCION: ETANO (E<sup>-</sup>); T=20°C, P (He)= 379.1

EXPERIMENTO	9	10	11	12	13
Q (kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.189 10 <sup>-2</sup>	1.352 10 <sup>-2</sup>	1.481 10 <sup>-2</sup>	1.704 10 <sup>-2</sup>	1.924 10 <sup>-2</sup>
t (min)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	67.41	100.18	120.65	167.05	184.56
0.25	(c)	55.67	70.23	97.20	135.91
2		46.35	65.61	92.52	126.43
4		45.68	64.10	90.80	125.31
6		44.69	63.73	90.37	123.16
8		44.36	63.35	90.37	123.16
10		44.36	63.35	90.37	123.16
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	29.40	44.36	63.35	90.37	123.16
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	6.012 10 <sup>-4</sup>	7.695 10 <sup>-4</sup>	9.225 10 <sup>-4</sup>	1.172 10 <sup>-3</sup>	1.359 10 <sup>-3</sup>

(a): P<sub>∞</sub>, presión de equilibrio; (b): n<sub>∞</sub>, mols. adsorbidos en el equilibrio.

(c): cinética no válida.

TABLA: 5.12 (continuación)

CINETICA DE DESORCION: ETANO(E<sup>-</sup>); t=20°C, P(He) = 672.7 mm Hg

EXPERIMENTO: DESORCION	
Q(kg/cm <sup>2</sup> .s) = 1.417 10 <sup>-2</sup> , P(a') (mm Hg) = 9.00, n (b') (mol/gr) = 2.929 10 <sup>-4</sup>	
t(min)	P(mm Hg)
0	2.9
0.25	7.1
2	7.6
4	7.6
6	7.6
8	8.1
10	8.1
P(a) (mm Hg)	8.1
n (b) (mol/gr)	2.746 10 <sup>-4</sup>

(a'): Presión inicial de equilibrio, (b'): Moles adsorbidos inicialmente en el equilibrio  
(a): Presión final de equilibrio, (b): Moles adsorbidos en el equilibrio.

TABLA 5.13

CINETICA DE ADSORCION: ETILENO ( $E^-$ );  $T = 20^{\circ}C$ ,  $P$  (He) =  $503.2$

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
$Q$ (kg/cm <sup>2</sup> .s)	$1.057 \cdot 10^{-2}$	$1.057 \cdot 10^{-2}$	$1.090 \cdot 10^{-2}$	$1.090 \cdot 10^{-2}$	$1.123 \cdot 10^{-2}$
$t$ (min.)	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$
0	5.82	6.14	10.78	16.13	26.01
0.25	0.82	1.15	2.11	3.68	6.72
2	0.34	0.69	1.35	2.71	5.46
4	0.29	0.63	1.26	2.58	5.22
6	0.28	0.63	1.25	2.58	5.17
8	0.27	0.61	1.24	2.32	5.15
10	0.27	0.61	1.24	2.32	5.15
$P_{\infty}$ (a) (mm Hg)	0.27	0.61	1.24	2.32	5.15
$n_{\infty}$ (b) (mol/gr)	$1.673 \cdot 10^{-5}$	$3.341 \cdot 10^{-5}$	$6.221 \cdot 10^{-5}$	$1.031 \cdot 10^{-4}$	$1.661 \cdot 10^{-4}$
EXPERIMENTO	6	7	8	9	10
$Q$ (kg/cm <sup>2</sup> .s)	$1.189 \cdot 10^{-2}$	$1.320 \cdot 10^{-2}$	$1.449 \cdot 10^{-2}$	$1.641 \cdot 10^{-2}$	$1.862 \cdot 10^{-2}$
$t$ (min)	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$
0	52.31	83.03	121.80	196.78	303.96
0.25	15.94	32.40	61.94	109.68	150.19
2	13.29	29.10	57.05	105.15	145.17
4	12.65	28.04	56.00	104.80	.
6	12.59	28.04	56.00	107.24	144.34
8	12.48	27.77	55.66	105.15	144.34
10	12.48	27.77	55.66	104.80	144.34
$P_{\infty}$ (a) (mm Hg)	12.48	27.77	55.66	104.80	144.34
$n_{\infty}$ (b) (mol/gr)	$2.862 \cdot 10^{-4}$	$4.530 \cdot 10^{-4}$	$6.527 \cdot 10^{-4}$	$9.304 \cdot 10^{-4}$	$1.095 \cdot 10^{-3}$

(a):  $P_{\infty}$  presión de equilibrio; (b):  $n_{\infty}$  mols. adsorbidos en el equilibrio.

TABLA: 5.13 (continuación)

CINETICA DE DESORCION : ETILENO(E<sup>2</sup>); T=20°C, P(He) = 661.7 mm Hg

EXPERIMENTO: DESORCION

$Q(\text{Kg/cm}^2 \cdot \text{s}) = 1.688 \cdot 10^{-2}$ ,  $p(a')$  (mm Hg) = 49.7,  $n(b')$  (mol/gr) =  $6.439 \cdot 10^{-4}$

t(min)	P(mm Hg)
0	16.32
0.25	35.32
2	36.82
4	37.32
6	37.82
8	38.32
10	38.32

$p_{\infty}(a)$  (mm Hg) 38.32

$n_{\infty}(b)$  (mol/gr)  $5.662 \cdot 10^{-4}$

(a'): Presión inicial de equilibrio, (b'): Moles adsorbidos inicialmente en el equilibrio  
(a): Presión final de equilibrio, (b): Moles adsorbidos en el equilibrio.

5.2.2. MEZCLAS BINARIAS: ADSORCION.

Los resultados correspondientes a las mezclas METANO(M<sup>-</sup>) -ETILENO(E<sup>=</sup>) y ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>=</sup>), se muestran en las tablas - 5.14 a 5.16 y 5.17 a 5.19, respectivamente.

Los experimentos cinéticos, corresponden a una relación-inicial fija de volúmenes de adsorbatos V(1) : V(2).

TABLA: 5.14

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>+</sup>)-ETILENO(E<sup>+</sup>); V(M<sup>+</sup>):V(E<sup>+</sup>)=1.5:8.5; T=20°C, P(He)=391.0

EXPERIMENTO	1		2		3	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	8.901 10 <sup>-3</sup>		8.901 10 <sup>-3</sup>		9.238 10 <sup>-3</sup>	
t (min)	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>+</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>+</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>+</sup> )
0	1.02 (c)	5.91	2.61 (c)	6.25	3.97	12.52
0.25		1.00		3.05	3.79	2.71
2		0.43		0.80	3.70	1.66
4		0.35		0.72	3.70	1.50
6		0.34		0.71	3.66	1.46
8		0.33		0.70	3.66	1.45
10		0.33		0.70	3.66	1.45
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	0.91	0.33	2.00	0.70	3.66	1.45
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	3.220 10 <sup>-7</sup>	1.683 10 <sup>-5</sup>	3.230 10 <sup>-7</sup>	3.356 10 <sup>-5</sup>	9.498 10 <sup>-7</sup>	6.700 10 <sup>-5</sup>

EXPERIMENTO	4		5		6	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	9.573 10 <sup>-3</sup>		1.024 10 <sup>-2</sup>		1.057 10 <sup>-2</sup>	
t (min)	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>+</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>+</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>+</sup> )
0	3.97 (c)	13.26 (c)	9.84	26.07	13.19	28.76
0.25			9.08	7.21	12.88	11.10
2			9.04	5.61	12.60	
4				5.35	12.56	8.91
6			8.99	5.30	12.51	8.74
8			8.99	5.20	12.51	8.56
10			8.99	5.20	12.51	8.56
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	3.66	2.61	8.99	5.20	12.51	8.56
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	1.404 10 <sup>-6</sup>	9.915 10 <sup>-5</sup>	3.961 10 <sup>-6</sup>	1.631 10 <sup>-4</sup>	6.014 10 <sup>-6</sup>	2.232 10 <sup>-4</sup>

TABLA: 5.14 (continuación)  
CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>):V(E<sup>-</sup>)=1.5:8.5; T=20°C, P(He)=391.0

EXPERIMENTO		7		8	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		1.189 10 <sup>-2</sup>		1.352 10 <sup>-2</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		20.81	55.61	36.30	87.98
0.25		19.52	21.98	29.94	(c)
2		19.21	18.35	29.31	
4		19.16	17.55		
6		19.11	17.32	29.20	
8		19.11	17.32	29.20	
10		19.11	17.32	29.20	
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		19.11	17.32	29.20	34.52
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		1.115 10 <sup>-5</sup>	3.388 10 <sup>-4</sup>	1.838 10 <sup>-5</sup>	5.001 10 <sup>-4</sup>
EXPERIMENTO		9		10	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		1.641 10 <sup>-2</sup>		1.862 10 <sup>-2</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		45.64	128.48	59.99	157.96
0.25		44.11	72.39	59.22	105.15
2		43.86	66.12	59.09	97.48
4		43.82	64.72	59.09	96.09
6		43.61	64.02	58.97	95.74
8		43.61	64.02	58.97	95.39
10		43.61	64.02	58.97	95.39
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		43.61	64.02	58.97	95.39
n <sub>∞</sub> (b) ( mol/gr)		2.452 10 <sup>-5</sup>	6.947 10 <sup>-4</sup>	3.40 10 <sup>-5</sup>	8.834 10 <sup>-4</sup>

(a):P<sub>∞</sub> presión de equilibrio; (b), n<sub>∞</sub>, mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida

TABLA: 5.15

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>):V(E<sup>-</sup>)=3.5 :6.5; T=20°C, P(He)=304.0

EXPERIMENTO		1		2		3	
Q ( Kg/cm <sup>2</sup> .s )		7.540 10 <sup>-3</sup>		8.223 10 <sup>-3</sup>		8.563 10 <sup>-3</sup>	
t ( min )		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		5.03	9.30	8.02	9.78	14.32	10.62
0.25		3.21	1.55	7.06	2.15	(c)	4.35
2		3.04	0.64	6.87	1.21		2.29
4		2.99	0.53	6.87	1.12		2.02
6		2.98	0.49	6.83	1.08		1.96
8		2.98	0.48	6.83	1.07		1.95
10		2.98	0.48	6.83	1.07		1.95
P <sub>∞</sub> (a) ( mm Hg )		2.98		6.83		12.37	
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		6.154 10 <sup>-6</sup>		9.741 10 <sup>-6</sup>		1.562 10 <sup>-5</sup>	
		2.662 10 <sup>-5</sup>		5.290 10 <sup>-5</sup>		7.903 10 <sup>-5</sup>	
EXPERIMENTO		4		5		6	
Q ( Kg/cm <sup>2</sup> .s )		9.573 10 <sup>-3</sup>		1.156 10 <sup>-3</sup>		1.255 10 <sup>-3</sup>	
t ( min )		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		23.32	22.27	44.17	47.71	62.22	54.19
0.25		(c)	5.97	39.54	14.67	60.73	22.50
2			4.37	39.08	11.44	60.22	20.20
4			4.17	39.08	10.87	59.47	19.39
6			4.09	38.83	10.64	59.21	19.39
8			4.06	38.83	10.64	59.21	19.28
10			4.06	38.83	10.64	59.21	19.28
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		20.67		38.83		59.21	
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		2.364 10 <sup>-5</sup>		3.975 10 <sup>-5</sup>		5.400 10 <sup>-5</sup>	
		1.339 10 <sup>-4</sup>		2.459 10 <sup>-4</sup>		3.513 10 <sup>-4</sup>	

(a): P<sub>∞</sub>, presión de equilibrio; (b), n<sub>∞</sub> mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida



TABLA: 5.15 (continuación)  
 CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>):V(E<sup>-</sup>) = 3.5 : 6.5; T=20°C, P(He)=304.0

EXPERIMENTO	7		8		9	
	Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.513 10 <sup>-2</sup>	1.830 10 <sup>-2</sup>	2.142 10 <sup>-2</sup>		
t (min)	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	103.88	101.92	139.04	123.34	177.12	151.40
0.25	96.97	47.35	(c)	(c)	(c)	105.81
2	.	47.21				97.81
4	94.70	41.53				96.94
6	94.45	40.87				96.94
8	94.45	40.47				96.00
10	94.45	40.47				96.00
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	94.45	40.47	132.77	68.56	169.49	96.00
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	8.632 10 <sup>-5</sup>	5.367 10 <sup>-4</sup>	9.950 10 <sup>-5</sup>	7.020 10 <sup>-4</sup>	1.192 10 <sup>-4</sup>	8.691 10 <sup>-4</sup>

(a):P<sub>∞</sub>, presión de equilibrio; (b), n<sub>∞</sub> μols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida

TABLA: 5.16

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>+</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>+</sup>):V(E<sup>-</sup>)= 1 : 1; T=20°C, P(He)=415.6

EXPERIMENTO	1		2		3	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	9.573 10 <sup>-3</sup>		1.156 10 <sup>-2</sup>		1.255 10 <sup>-2</sup>	
t (min)	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	6.03	6.12	8.90	5.91	13.18	6.68
0.25	3.45	0.96	(c)	1.30	11.54	1.76
2	3.33	0.41		0.76	11.45	1.23
4	3.33	0.33		0.70	11.45	1.17
6	3.30	0.32		0.68	11.40	1.16
8	3.30	0.31		0.66	11.40	1.15
10	3.30	0.31		0.66	11.40	1.15
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	3.30	0.31	7.108	0.66	11.40	1.15
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	8.233 10 <sup>-6</sup>	1.754 10 <sup>-5</sup>	1.364 10 <sup>-5</sup>	3.338 10 <sup>-5</sup>	1.906 10 <sup>-5</sup>	5.008 10 <sup>-5</sup>
EXPERIMENTO	4		5		6	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.352 10 <sup>-2</sup>		1.830 10 <sup>-2</sup>		2.173 10 <sup>-2</sup>	
t (min)	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>+</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	76.14	65.77	152.49	102.08	245.96	145.38
0.25	60.73	15.36	(c)	38.49		74.48
2	59.22	10.06		30.29	234.63	74.48
4	59.22	9.20		29.36	228.98	63.68
6	58.97	8.91		28.83	226.18	63.33
8	58.97	8.91		28.70	226.18	63.33
10	58.97	8.91		28.70	226.18	63.33
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	58.97	8.91	128.85	28.70	226.18	63.33
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	7.092 10 <sup>-5</sup>	2.216 10 <sup>-4</sup>	1.439 10 <sup>-4</sup>	4.434 10 <sup>-4</sup>	2.018 10 <sup>-4</sup>	6.909 10 <sup>-4</sup>

(a): P<sub>∞</sub> presión de equilibrio; (b), n<sub>∞</sub>, mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida

TABLA: 5.17

CINETICA DE ADSORCION: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>):V(E<sup>+</sup>) = 1.5 : 8.5; T=20°C, P(He) = 267.7

EXPERIMENTO	1	2	3
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	4.013 10 <sup>-3</sup>	7.540 10 <sup>-3</sup>	7.882 10 <sup>-3</sup>
t (min)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	3.48	20.08	21.20
0.25	0.42	2.61	0.66
2	0.20	1.32	0.46
4	0.18	1.16	0.45
6	0.18	1.09	0.44
8	0.17	1.07	0.43
10	0.17	1.07	0.43
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	0.17	1.07	2.77
∞ (b) (mol/gr)	9.999 10 <sup>-6</sup>	5.736 10 <sup>-5</sup>	1.130 10 <sup>-4</sup>
		1.993 10 <sup>-5</sup>	3.927 10 <sup>-5</sup>
			2.195 10 <sup>-4</sup>
EXPERIMENTO	4	5	6
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	8.563 10 <sup>-3</sup>	1.090 10 <sup>-2</sup>	1.255 10 <sup>-2</sup>
t (min)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	8.22	47.73	54.64
0.25	2.35	17.20	28.83
2	2.09	15.24	23.94
4	2.06	14.83	23.54
6	2.05	14.78	23.41
8	2.03	14.55	23.15
10	2.03	14.55	23.15
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	2.03	14.55	23.15
∞ (b) (mol/gr)	5.793 10 <sup>-5</sup>	3.196 10 <sup>-4</sup>	7.574 10 <sup>-5</sup>
		4.146 10 <sup>-4</sup>	1.029 10 <sup>-4</sup>
			5.521 10 <sup>-4</sup>

TABLA: -5.17 (continuación)  
CINETICA DE ADSORCION: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>):V(E<sup>-</sup>)=1.58.5; T=20°C, P(He) = 267.7

EXPERIMENTO	7		8		9	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.385 10 <sup>-4</sup>		1.534 10 <sup>-2</sup>		1.924 10 <sup>-2</sup>	
t (min)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	15.25	98.04	21.25	136.60	24.66	161.20
0.25	8.24	60.89	(c)	(c)	14.90	110.73
2	7.70	57.75			14.40	107.94
4	.	57.05			14.34	
6	.	56.71			14.09	105.50
8	7.41	56.36			14.03	105.15
10	7.41	56.36			14.03	105.15
P <sub>∞</sub> (a)	7.41	56.36	10.48	81.10	14.03	105.15
n <sub>∞</sub> (b)	1.265 10 <sup>-4</sup>	6.779 10 <sup>-4</sup>	1.600 10 <sup>-4</sup>	8.454 10 <sup>-4</sup>	1.921 10 <sup>-4</sup>	1.015 10 <sup>-3</sup>

(a): P<sub>∞</sub> presión de equilibrio; (b), n<sub>∞</sub> mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida

TABLA: 5.18

CINETICA DE ADSORCION: ETANO( $E^-$ )-ETILENO( $E^-$ );  $V(E^-):V(E^-) = 1:1$ ;  $T=20^\circ C$ ,  $P(He) = 280.2$

EXPERIMENTO	1	2	3
$Q$ (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	7.196 10 <sup>-3</sup>	7.540 10 <sup>-3</sup>	7.882 10 <sup>-3</sup>
$t$ (min)	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$
0	11.78	11.78	11.78
0.25	1.57	1.40	1.40
2	0.70	0.82	0.82
4	0.60	0.75	0.75
6	0.59	0.74	0.74
8	0.57	0.71	0.71
10	0.57	0.71	0.71
$P_\infty$ (a) (mm Hg)	0.57	0.71	0.71
$n_a$ (b) (mol/gr)	3.384 10 <sup>-5</sup>	3.341 10 <sup>-5</sup>	3.341 10 <sup>-5</sup>
EXPERIMENTO	4	5	6
$Q$ (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	8.223 10 <sup>-3</sup>	9.238 10 <sup>-2</sup>	1.320 10 <sup>-2</sup>
$t$ (min)	$P(E^-)$	$P(E^-)$	$P(E^-)$
0	14.81	15.97	15.97
0.25	5.11	7.60	7.60
2	4.46	6.57	6.57
4	4.26	6.36	6.36
6	4.24	6.34	6.34
8	4.23	6.33	6.33
10	4.23	6.33	6.33
$P_\infty$ (a) (mm Hg)	4.23	6.33	6.33
$n_b$ (b) (mol/gr)	1.508 10 <sup>-4</sup>	1.444 10 <sup>-4</sup>	1.444 10 <sup>-4</sup>

TABLA: 5.1.8 (continuación)  
 CINÉTICA DE ADSORCIÓN: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>):V(E<sup>-</sup>) = 1:1; T=20°C, P(He) = 280.2

EXPERIMENTO	7		8	
	1.320 10 <sup>-2</sup>		1.513 10 <sup>-2</sup>	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
t (min)				
0	60.91	67.63	71.42	83.99
0.25	29.67	42.06	(c)	59.84
2	25.95	38.35		58.45
4	25.20	37.56		57.75
6	24.82	36.90		
8	24.57	36.90		56.36
10	24.57	36.90		56.36
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	24.57	36.90	36.49	56.36
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	4.092 10 <sup>-4</sup>	3.716 10 <sup>-4</sup>	5.147 10 <sup>-4</sup>	4.549 10 <sup>-4</sup>
(a): P <sub>∞</sub> presión de equilibrio; n <sub>∞</sub> mols. adsorbidos en el equilibrio; (c) cinética no válida				

TABLA: 5.19

CINETICA DE ADSORCION: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>):V(E<sup>-</sup>)=8.5:1.5; T=20°C, P(He)=234.6

EXPERIMENTO		1		2		3	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		6.503 10 <sup>-3</sup>		7.196 10 <sup>-3</sup>		8.563 10 <sup>-3</sup>	
t (min)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	20.23	3.49	41.39	7.38	64.26	22.26	22.26
0.25	2.05	0.60	5.63	1.56	13.29	3.78	3.78
2	0.98	0.30	4.10	1.13	11.27	2.90	2.90
4	0.86	0.27	3.80	1.06	10.65	2.77	2.77
6		0.26	3.75	1.04	10.48	2.72	2.72
8	0.84	0.25	3.70	1.03	10.36	2.70	2.70
10	0.84	0.25	3.70	1.03	10.28	2.66	2.66
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	0.84	0.25	3.70	1.03	10.28	2.66	2.66
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	5.852 10 <sup>-5</sup>	9.791 10 <sup>-5</sup>	1.723 10 <sup>-5</sup>	2.893 10 <sup>-5</sup>	3.353 10 <sup>-4</sup>	5.608 10 <sup>-5</sup>	5.608 10 <sup>-5</sup>
EXPERIMENTO		4		5		6	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		9.908 10 <sup>-3</sup>		1.277 10 <sup>-3</sup>		1.417 10 <sup>-2</sup>	
t (min)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	70.91	34.56	101.50	19.51	117.96	23.82	23.82
0.25	26.10	6.41	42.80	11.21	64.24	16.40	16.40
2	22.18	5.54	39.69	10.18	60.10	15.24	15.24
4	21.12	5.33	38.23	9.77	58.78	15.01	15.01
6	20.94	5.30	37.65	9.66	58.09	14.90	14.90
8	20.50	5.17	36.92	9.60	58.08	14.80	14.80
10	20.50	5.17	36.92	9.60	58.08	14.70	14.70
P <sub>∞</sub> (a)	20.50	5.17	36.92	9.60	58.08	14.70	14.70
n <sub>∞</sub> (b)	4.874 10 <sup>-4</sup>	8.064 10 <sup>-5</sup>	6.823 10 <sup>-4</sup>	1.106 10 <sup>-4</sup>	8.630 10 <sup>-4</sup>	1.382 10 <sup>-4</sup>	1.382 10 <sup>-4</sup>

TABLA: 5.19 (continuación)

CINETICA DE ADSORCION: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>):V(E<sup>-</sup>)=8.5 : 1.5; T=20°C, P(He)=234.6

EXPERIMENTO	7			8			9		
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.609 10 <sup>-2</sup>			2.080 10 <sup>-2</sup>			2.480 10 <sup>-2</sup>		
t (min)	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	159.50	32.48		217.05		45.80	302.08		62.95
0.25	90.37	24.34		134.70		35.97	194.46		(c)
2	82.68	22.62		126.99		34.52	185.27		
4				125.87		33.46	184.34		
6	82.46	22.09		122.05		33.32			
8	82.26	22.96		121.52		33.20	181.53		
10	82.26	21.96		121.52		33.20	181.53		
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	82.26	21.96		121.52		33.20	181.53		47.87
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	1.095 10 <sup>-3</sup>	1.700 10 <sup>-4</sup>		1.383 10 <sup>-3</sup>		2.080 10 <sup>-4</sup>	1.708 10 <sup>-3</sup>		2.535 10 <sup>-4</sup>

(a): P<sub>∞</sub> presión de equilibrio; n<sub>∞</sub> mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida.



5.2.3. MEZCLA TERNARIA: ADSORCION.

Los resultados correspondientes a la mezcla METANO(M<sup>-</sup>)-  
-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>) se muestran en las tablas 5.20 a 5.25.

Los experimentos cinéticos, corresponden a una relación  
inicial fija de volúmenes de adsorbatos V(1) : V(2) : V(3).

TABLA: 5.20

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>)  
V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 1; T = 20± C, P(He) = 209.4

EXPERIMENTO		1		2	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		6.851 10 <sup>-3</sup>		7.882 10 <sup>-3</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		14.08	4.77	36.43	9.48
0.25		8.39	0.77	28.78	1.62
2		7.97		28.06	0.97
4		7.92	0.32	27.75	0.75
6		7.88	0.31	27.54	0.83
8		7.88	0.29	27.54	0.82
10		7.88	0.29	27.54	0.82
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		7.88	0.29	27.54	0.82
P <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		1.868 10 <sup>-5</sup>	1.348 10 <sup>-5</sup>	4.478 10 <sup>-5</sup>	3.990 10 <sup>-5</sup>
EXPERIMENTO		3		4	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		1.057 10 <sup>-3</sup>		1.417 10 <sup>-2</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		82.20	18.96	159.39	33.17
0.25	(c)	3.55	4.57	128.85	12.47
2		2.38	3.10	128.32	5.91
4		2.19			5.54
6		2.17	2.84	127.79	5.42
8		2.14	2.83	126.74	5.34
10		2.14	2.83	126.74	5.34
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		66.26	2.14	126.74	5.34
P <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		9.272 10 <sup>-5</sup>	9.121 10 <sup>-5</sup>	1.908 10 <sup>-4</sup>	1.749 10 <sup>-4</sup>
			8.885 10 <sup>-5</sup>		1.666 10 <sup>-4</sup>

TABLA: 5.20 (continuación)

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>=</sup>)

V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>=</sup>) = 3 : 1 : 1; T = 20°C, P(He) = 209.4

EXPERIMENTO		5		6	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		1.736 10 <sup>-2</sup>		2.204 10 <sup>-2</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>=</sup> )	P(E <sup>=</sup> )
0		219.91	36.44	39.02	48.11
0.25		(c)	(c)	17.49	19.75
2				15.41	17.33
4				15.04	16.70
6				15.04	16.70
8				14.90	16.58
10				14.90	16.58
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		195.07	9.80	14.90	16.58
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		2.657 10 <sup>-4</sup>	2.552 10 <sup>-4</sup>	2.391 10 <sup>-4</sup>	3.499 10 <sup>-4</sup>
EXPERIMENTO		7			
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		2.723 10 <sup>-2</sup>			
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>=</sup> )	
0		387.19	54.68	62.76	
0.25		(c)	26.45	(c)	
2			24.70		
4			24.57		
6			24.57		
8			24.45		
10			24.45		
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		351.66	24.45	36.24	
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		4.819 10 <sup>-4</sup>	4.409 10 <sup>-4</sup>	4.040 10 <sup>-4</sup>	

(a): P<sub>∞</sub> presión de equilibrio; n<sub>∞</sub> mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida.

TABLA: 5.21

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>)

V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 2 : 1; T = 20° C, P(He) = 318.0

EXPERIMENTO		1		2	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		8.563 10 <sup>-3</sup>		1.024 10 <sup>-2</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		21.21	14.12	47.47	37.74
0.25		13.45	2.29	39.93	5.29
2		12.51	0.84	37.85	2.69
4		12.40	0.69	37.85	2.34
6		12.28	0.66	37.64	2.25
8		12.28	0.64	37.64	2.22
10		12.28	0.64	37.64	2.22
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		12.28	0.64	37.64	2.22
∞ (b) (mol/gr)		2.675 10 <sup>-5</sup>	4.045 10 <sup>-5</sup>	5.581 10 <sup>-5</sup>	1.067 10 <sup>-4</sup>
5.223 10 <sup>-5</sup>					
EXPERIMENTO		3		4	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		1.287 10 <sup>-2</sup>		1.513 10 <sup>-2</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		90.77	37.74	131.80	41.01
0.25		(c)	8.63	(c)	(c)
2			5.99		
4			5.62		
6			5.48		
8			5.37		
10			5.37		
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		78.85	5.37	117.35	10.45
∞ (b) (mol/gr)		9.134 10 <sup>-5</sup>	2.039 10 <sup>-4</sup>	1.344 10 <sup>-4</sup>	2.956 10 <sup>-4</sup>
1.415 10 <sup>-4</sup>					

TABLA: 5.22

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>)  
V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 2; T = 20° C, P(He) = 258.2

EXPERIMENTO	1			2		
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	8.901 10 <sup>-3</sup>			1.123 10 <sup>-2</sup>		
t (min)	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	21.54	7.31	14.22	34.51	7.46	15.09
0.25	(c)	(c)	(c)	29.10	1.32	3.33
2					0.99	2.26
4				28.89	0.94	2.11
6				28.68	0.94	2.10
8				28.68	0.93	2.07
10				28.68	0.93	2.07
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	13.16	0.33	0.85	28.68	0.93	2.07
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	2.489 10 <sup>-5</sup>	2.036 10 <sup>-5</sup>	3.999 10 <sup>-5</sup>	4.211 10 <sup>-5</sup>	3.990 10 <sup>-5</sup>	7.896 10 <sup>-5</sup>
EXPERIMENTO	3			4		
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	1.123 10 <sup>-3</sup>			1.513 10 <sup>-2</sup>		
t (min)	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	71.40	15.20	30.61	148.31	30.74	62.78
0.25	64.25	3.42	8.91	128.32	8.09	23.19
2	63.75	2.46	6.46		6.33	18.58
4	63.74		6.05	126.23	5.96	17.78
6	63.74	2.21	5.90	125.21		
8	63.73	2.20	5.82	125.21	5.79	17.32
10	63.73	2.20	5.82	125.21	5.79	17.32
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	63.73	2.20	5.82	125.21	5.79	17.32
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	6.758 10 <sup>-5</sup>	7.881 10 <sup>-5</sup>	1.531 10 <sup>-4</sup>	1.356 10 <sup>-4</sup>	1.534 10 <sup>-4</sup>	2.890 10 <sup>-4</sup>

(a): P<sub>∞</sub> presión de equilibrio; n<sub>∞</sub> moles adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida.

TABLA: 5.23

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>)  
V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 1 : 2; T = 202 C, P(He) = 287.2

EXPERIMENTO		1		2	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		7.540 10 <sup>-3</sup>		8.901 10 <sup>-3</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		8.21	8.31	21.43	16.92
0.25		4.99	1.06	15.06	3.05
2			0.45	1.11	1.98
4		4.88	0.41	14.74	1.78
6		4.81	0.41	14.69	1.74
8		4.81	0.40	14.64	1.73
10		4.81	0.40	14.64	1.73
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		4.18	0.40	14.64	1.73
η <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		1.013 10 <sup>-5</sup>	2.369 10 <sup>-5</sup>	3.036 10 <sup>-5</sup>	6.922 10 <sup>-5</sup>
EXPERIMENTO		3		4	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		1.123 10 <sup>-2</sup>		1.545 10 <sup>-2</sup>	
t (min)		P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0		38.30	25.51	79.95	51.32
0.25		33.37	5.46	72.30	13.60
2		33.16	4.34	71.05	11.33
4		32.64	3.96	71.05	10.91
6		32.64	3.88	70.80	10.70
8		32.53	3.86	70.80	10.54
10		32.53	3.86	70.80	10.54
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)		32.53	3.86	70.80	10.54
η <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)		4.747 10 <sup>-5</sup>	1.341 10 <sup>-4</sup>	7.446 10 <sup>-5</sup>	2.563 10 <sup>-4</sup>

TABLA: 5.23 (continuación)  
CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>=</sup>)  
V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>=</sup>) = 1 : 1 : 2; T = 20° C, P(He) = 287.2

EXPERIMENTO	5			6		
	1.981 10 <sup>-2</sup>			2.449 10 <sup>-2</sup>		
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>=</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>=</sup> )
t (min)						
0	118.10 (c)	57.67	132.22	155.25 (c)	67.92	163.92
0.25		24.30	77.27		34.20	107.24
2		21.56	71.00			103.06
4		20.75	70.30		31.97	102.71
6		20.56	69.95		31.97	102.36
8		20.56	69.60		31.83	102.01
10		20.56	69.60		31.83	102.01
P <sub>o</sub> (a) (mm Hg)	107.93	20.56	69.60	137.65	31.83	102.01
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	1.046 10 <sup>-4</sup>	3.670 10 <sup>-4</sup>	6.473 10 <sup>-4</sup>	1.571 10 <sup>-4</sup>	4.750 10 <sup>-4</sup>	8.324 10 <sup>-4</sup>

(a): P → presión de equilibrio; (b), n<sub>∞</sub> → mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida

TABLA: 5.24

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>)

V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 2 : 2; T = 20± C, P(He) = 284.9

EXPERIMENTO		1		2		3		4	
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		8.223 10 <sup>-3</sup>		9.573 10 <sup>-3</sup>		1.222 10 <sup>-2</sup>		1.449 10 <sup>-2</sup>	
t (min)	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
0	11.83	23.66	23.61	18.43	24.91	50.60	52.00	57.82	61.27
0.25	7.14	2.89	3.45	16.27	4.97	13.22	17.78	(c)	30.95
2		1.45	1.86	16.03	3.47	10.05	15.13	19.07	28.30
4	6.75	1.22	1.58	15.94	3.24	9.49	14.50	18.51	27.64
6	6.76	1.18	1.52	15.85	3.16	9.20	14.03	18.01	27.11
8	6.67	1.16	1.52	15.85	3.12	9.17	14.03	17.82	26.45
10	6.67	1.16	1.51	15.85	3.12	9.17	13.98	17.82	26.45
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	6.67	1.16	1.51	15.85	3.12			34.20	26.34
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	1.563 10 <sup>-5</sup>	6.791 10 <sup>-5</sup>	6.671 10 <sup>-5</sup>	2.351 10 <sup>-5</sup>	1.337 10 <sup>-4</sup>	1.222 10 <sup>-2</sup>	1.449 10 <sup>-2</sup>	4.845 10 <sup>-5</sup>	8.425 10 <sup>-4</sup>
EXPERIMENTO		3		4					
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)		1.222 10 <sup>-2</sup>		1.449 10 <sup>-2</sup>					
t (min)	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )				
0	39.47	50.60	52.00	57.82	61.27				
0.25	35.14	13.22	17.78	(c)	30.95				
2	34.82	10.05	15.13		28.30				
4	34.62	9.49	14.50		27.64				
6	34.62	9.20	14.03		27.11				
8	34.20	9.17	14.03		26.45				
10	34.20	9.17	13.98		26.45				
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	34.20	9.17	13.98	34.20	26.34				
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	3.961 10 <sup>-5</sup>	2.589 10 <sup>-4</sup>	2.437 10 <sup>-4</sup>	4.845 10 <sup>-5</sup>	8.425 10 <sup>-4</sup>				



TABLA: 5.24 (continuación)

CINETICA DE ADSORCION: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>)

V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 2 : 2; T = 20° C, P(He) = 284.9

EXPERIMENTO	5			6		
	1.704 10 <sup>-2</sup>			2.142 10 <sup>-2</sup>		
Q (Kg/cm <sup>2</sup> .s)	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(M <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )	P(E <sup>-</sup> )
t (min)						
0	78.63	65.31	73.79	109.58	98.70	112.46
0.25	74.57	31.42	45.63	(c)	48.14	74.48
2	74.32	29.01	42.85		47.31	71.00
4	74.32	28.23	42.32		46.02	69.95
6	74.07	27.85	42.05		45.86	
8	74.07	27.85	41.53		45.70	69.60
10	74.07	27.85	41.53		45.70	69.60
P <sub>∞</sub> (a) (mm Hg)	74.07	27.85	41.53	99.24	45.70	69.95
n <sub>∞</sub> (b) (mol/gr)	6.258 10 <sup>-5</sup>	4.890 10 <sup>-4</sup>	4.464 10 <sup>-4</sup>	9.409 10 <sup>-5</sup>	6.492 10 <sup>-4</sup>	5.760 10 <sup>-4</sup>

(a): P, presión de equilibrio; (b) n<sub>∞</sub>, mols. adsorbidos en el equilibrio; (c), cinética no válida

## 6. DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación se discuten e interpretan los resultados experimentales obtenidos al investigar la adsorción de metano, etano y etileno, puros y en sus mezclas, sobre carbón activo a 20°C.

### 6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

#### 1) Selección del gas diluyente.

Durante los experimentos de adsorción, resultó ineludible el empleo de un gas diluyente, a fin de poder investigar con presiones parciales de adsorbato variables. El diluyente debería ser totalmente inerte, es decir, no ser adsorbido en absoluto a fin de evitar cualquier posible interferencia durante el desarrollo del fenómeno.

La aparente retención de adsorbato sobre el adsorbente detectada al final de la adsorción en una investigación anterior de este Departamento (Herranz, 1974) sobre adsorción de metano y etileno en zeolita 13X y carbón activo a 10, 20 y 50°C, volvió a ser investigada al sospecharse que, de acuerdo con la bibliografía, en las condiciones experimentales de dicha investigación, las isothermas de adsorción-desorción de dichos hidrocarburos en los adsorbentes mencionados deberían ser en realidad reversibles (W.K. Lewis, 1950; L. Szepeszy, 1963), y que el hidrógeno, empleado como gas diluyente y considerado inicialmente como inerte, podría ser él que al no serlo totalmente y adsorberse sobre el adsorbente (Grant, 1964) determinaría la aparente retención.

Así, los resultados indicados en las Tablas 5-1 y 5-2, y representados en la Figura 6-1 de la forma: moles adsorbidos por gramo de adsorbente frente a la presión parcial de adsorbato en la fase gaseosa, corresponden a dos experimentos de adsorción-desor-

ción de metano en zeolita 13X a 20°C utilizando como gas diluyente hidrógeno y helio respectivamente. El método de análisis utilizado en estos dos experimentos fué el mismo empleado en la investigación anteriormente citada: la diferencia entre la presión teórica y la medida experimentalmente mediante un manómetro de mercurio, se asociaba a los moles adsorbidos del hidrocarburo considerado, suponiendo siempre que el diluyente no era adsorbido en absoluto.

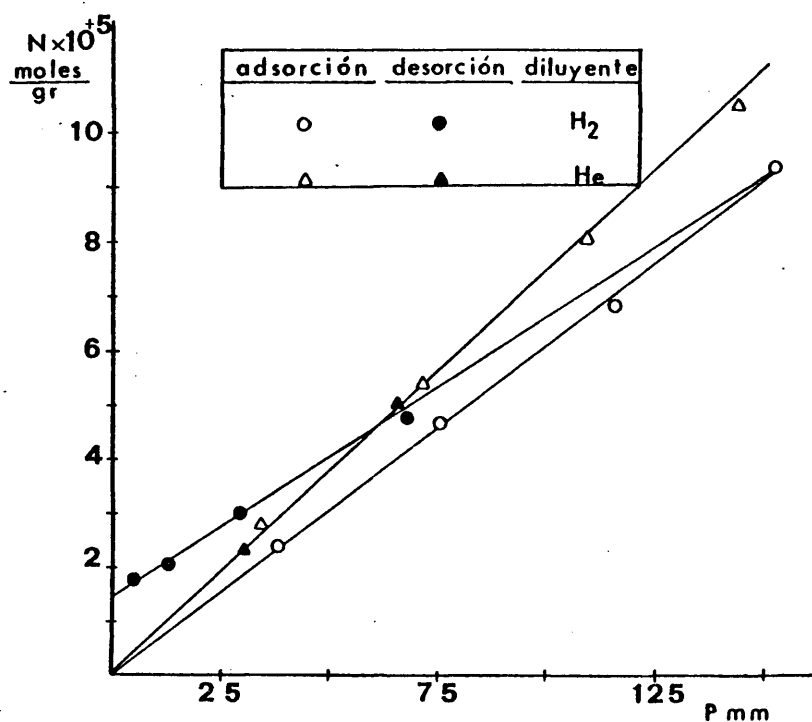


FIGURA 6.1 Isoterma de adsorción-desorción del METANO en CARBON ACTIVO a 20°C

En la Figura 6.1, se observa que las isothermas de adsorción y desorción del metano en zeolita 13X a 20°C transcurren de forma totalmente reversible cuando se emplea un gas diluyente realmente inerte como el helio, mientras que la presencia de  $H_2$  da lugar a una aparente retención de metano al final de la desorción, - coincidente con la detectada en la citada anterior investigación - (Herranz, 1974). De esta forma, se puso de manifiesto que el error de considerar que el hidrógeno no se adsorbía, fue la causa de la aparente y falsa retención de adsorbato al final del fenómeno, motivada por los consiguientes errores cometidos en los balances del mismo. Por esta razón, en toda nuestra investigación, se utilizó helio como gas diluyente.

#### ii) Experimento de adsorción-desorción.

En las Figuras 6.2 y 6.3, se representa los moles adsorbidos por gramo de sólido frente a la presión parcial de adsorbato en la fase gaseosa, correspondientes a las isothermas de adsorción-desorción de los componentes puros metano, etano y etileno en zeolita 13X y carbón activo a 20 y 50°C que figuran en las Tablas 5.2 a 5.7.

Observese como en todos los sistemas ensayados, la cantidad adsorbida para cualquier presión parcial de adsorbato es igual en ambos fenómenos de adsorción y desorción, confirmándose la reversibilidad de los mismos. Este resultado está de acuerdo con la naturaleza física de los fenómenos de adsorción aquí estudiados.

No se consideró necesario ampliar el estudio de desorción a 50°C con carbón activo, ya que a esta temperatura no se detectó retención alguna al utilizar un adsorbente de carácter fuertemente polar como la zeolita 13X, pudiéndose entonces garantizar la completa reversibilidad del fenómeno de adsorción-desorción a 50°C con adsorbentes notablemente menos polares como el carbón activo. "

Las isothermas resultantes corresponden al grupo 1 de la clasificación de Brunauer, 1940, caracterizadas por la ausencia de irregularidades tales como escalones, puntos de inflexión, etc, y

son características de los fenómenos de adsorción de naturaleza física. La concavidad de las isotermas hacia el eje de las abscisas evidencia la progresiva saturación del adsorbente al aumentar la presión de adsorbato en la fase gaseosa. La capacidad de adsorción relativa entre los compuestos se mantiene prácticamente constante en el intervalo de presiones estudiado, no presentándose nunca cruces de las isotermas.

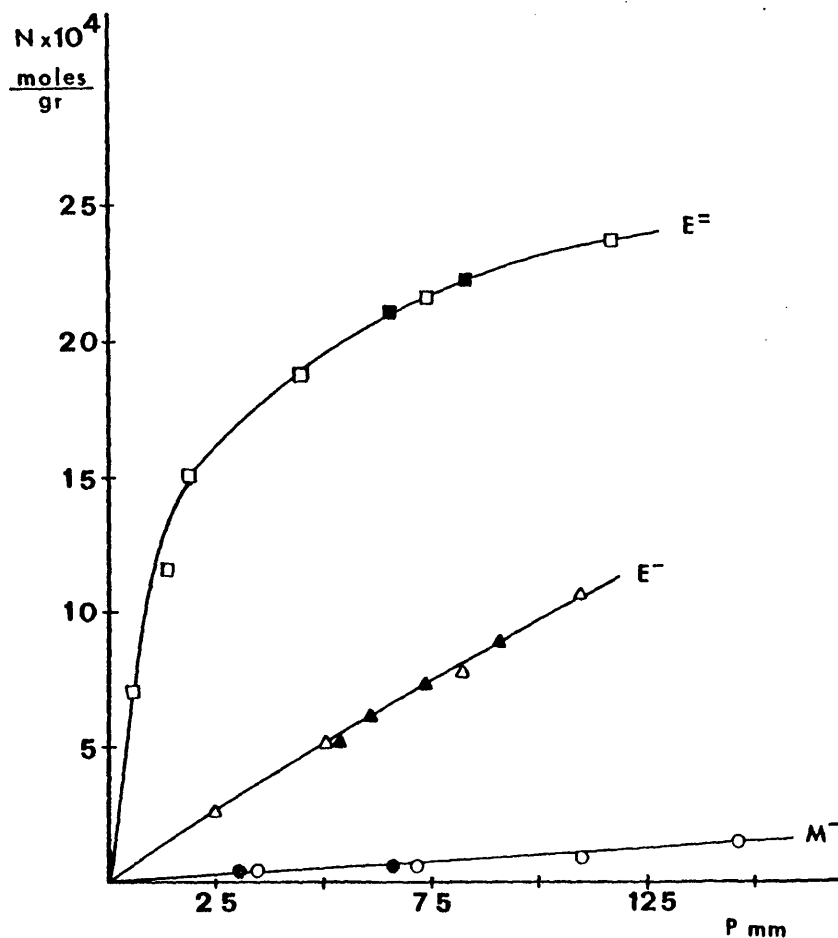


FIGURA 6.2-a. Isoterma en zeolita 13X de METANO ( $M^-$ ) en adsorción ( $\circ$ ), y desorción ( $\bullet$ ), ETANO ( $E^-$ ) en adsorción ( $\Delta$ ) y desorción ( $\blacktriangle$ ), y de ETILENO ( $E^+$ ) en adsorción ( $\square$ ) y desorción ( $\blacksquare$ ) a 20°C

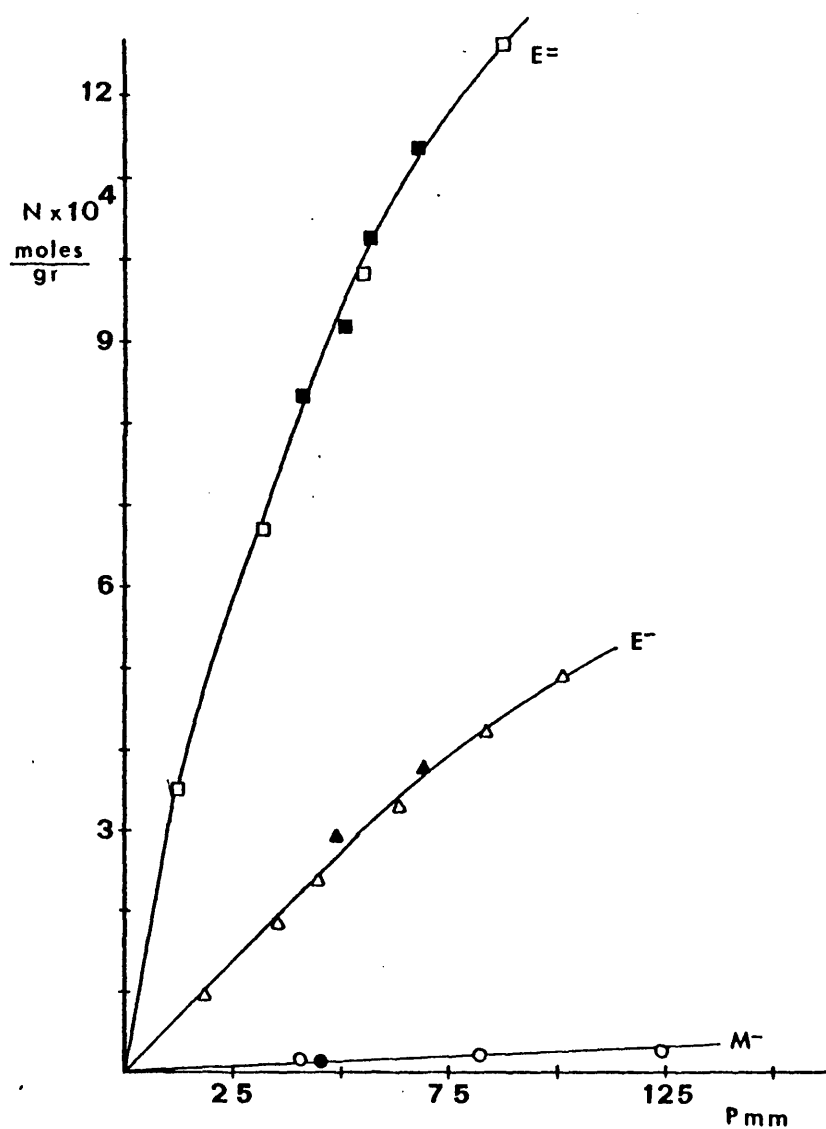


FIGURA 6.2-b: Isotermas en zeolita 13X a 50°C de METANO(M) en adsorción( $\circ$ ) y desorción ( $\bullet$ ), ETANO( $E^-$ ) en adsorción( $\triangle$ ) y desorción ( $\blacktriangle$ ), y de ETILENO( $E=$ ) en adsorción ( $\square$ ) y desorción ( $\blacksquare$ )

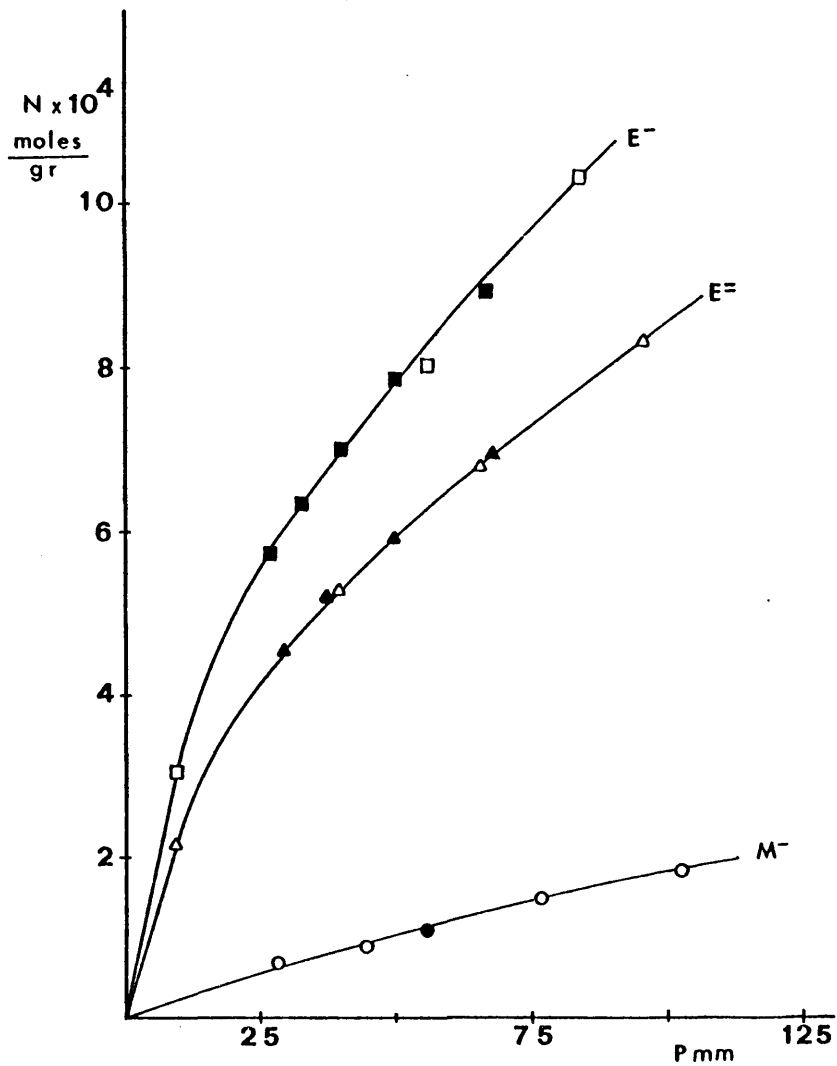


FIGURA 6.3: ISOTERMAS en carbón activo a 20°C de METANO(M<sup>-</sup>) en adsorción(○) y desorción (●), ETILENO(E<sup>-</sup>) en adsorción(Δ) y desorción (▲), y de ETANO(E<sup>-</sup>) en adsorción(□) y desorción (■)

Al comparar las isotermas de adsorción-desorción de los sistemas etano ( $E^+$ )/13X con etileno ( $E^+$ )/13X y etano/c.a. con etileno/c.a. se observa que la parafina se adsorbe preferentemente sobre un adsorbente no polar como el carbón activo; por el contrario, - en el caso de la olefina, ésta es preferentemente adsorbida por adsorbentes polares como la zeolita 13X.

Por otra parte, en los intervalos de presiones y temperaturas investigadas, independientemente de la naturaleza iónica del sólido adsorbente, su capacidad de adsorción aumenta a medida que lo hace el número de átomos de carbono de la molécula de adsorbato; y a igualdad de éstos, al aumentar el grado de saturación de la molécula, la capacidad de adsorción aumenta o disminuye según que el adsorbente empleado sea carbón activo (no polar) o zeolita 13X (polar), respectivamente.

Estos resultados, se explican al considerar el efecto favorable que tienen sobre las fuerzas de Van der Waals (típicas de la adsorción física) la presencia de un doble enlace. Este tendrá más importancia en el caso de un sólido iónico; sin embargo, si el adsorbente es apolar, será el peso molecular el que jugará papel preponderante en la adsorción.

## 6.2. EXPERIMENTOS CINÉTICOS

### 6.2.1 MODELO MATEMÁTICO

Se plantea a continuación un modelo matemático que interpreta la difusión de adsorbato en los poros del adsorbente, teniendo en cuenta el fenómeno simultáneo de migración superficial, así como su resolución a fin de interpretar los resultados alcanzados durante los experimentos cinéticos.

Aunque las partículas de adsorbente son cilíndricas, se desarrolla el modelo para partículas esféricas, con el fin de que resulte viable la resolución analítica pues los tiempos de ordenador necesarios para su posible resolución numérica resultaban prohibitivos.



Para la equiparación de las partículas cilíndricas a esferas equivalentes desde el punto de vista del fenómeno de adsorción podrán considerarse tres alternativas.

- Esferas de igual volumen que los cilindros: se conseguiría así la igualdad de las superficies de adsorción interna en ambos casos.

- Esferas de igual superficie externa que el cilindro: se conseguiría así establecer la igualdad de caudales de adsorbato en las dos superficies límites de las dos formas de partículas.

- Esferas con razón (superficie externa/volumen) igual a la de los cilindros, para considerar conjuntamente los dos criterios anteriores

Sin embargo, se escogió la tercera que en investigaciones previas de nuestro Departamento (Herranz, 1974) había conducido a la mejor coincidencia entre los resultados del modelo analítico con las esferas y el numérico con los cilindros.

El sistema adsorbente/adsorbato que se considera, consiste en un lecho de partículas porosas de sólido adsorbente a través del cual se hace circular una corriente fluida formada por un gas inerte conteniendo adsorbato. El fluido penetra en los poros de las partículas adsorbiéndose el adsorbato sobre la superficie de los mismos.

La ecuación general de conservación de un componente  $i$  de la mezcla fluida, en unidades molares, tiene la expresión:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(C_i \vec{V}) = -\nabla \vec{J}_i + R_i \quad [29]$$

.. en la que

- $C_i$  = concentración molar de  $i$ , moles/cm<sup>3</sup>
- $t$  = tiempo, s
- $\vec{V}$  = velocidad de la corriente, cm/s
- $\vec{J}_i$  = densidad de flujo de componente  $i$ , moles/cm<sup>3</sup>.

$R_1$  = generación de componente 1, moles/cm<sup>3</sup>.s

Para una mezcla binaria de A y B, en la que la difusión sólo se debe a una diferencia de concentraciones (por resultar despreciable los efectos debidos a fuerzas impulsoras mecánicas, fuerzas externas y térmicas) y pueden considerarse constantes la difusividad y la velocidad de la corriente, la ecuación [29] se simplificará a:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + V \nabla C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad [30]$$

Las condiciones indicadas para el cumplimiento de esta ecuación se han dado siempre en todos los experimentos de adsorción y desorción efectuados, tanto en el interior como en el exterior de las partículas.

#### - Balance de adsorbato en el interior de las partículas

Como ya se ha indicado en el apartado 2.5.5 la difusión del adsorbato en el interior de las partículas adsorbentes es el resultado de la contribución de dos mecanismos:

- . Difusión de las moléculas de adsorbato en la fase gaseosa que llena los poros.
- . Migración de las moléculas adsorbidas sobre la superficie de los poros.

La ecuación [30] deberá aplicarse a cada una de las dos fases que intervienen en la difusión, fase gaseosa que llena los poros y la adsorbida sobre la superficie de los mismos, para obtener por adición la global de conservación en el interior de las partículas.

Al aplicar la ecuación [30] a las dos fases consideradas y teniendo en cuenta que a todos los efectos  $V=0$  :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_g \nabla^2 C_g + R_g \quad [31]$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \nabla^2 C_s + R_s \quad [32]$$

en las que:

- $C_g$  = concentración de adsorbato en la fase gas, moles/cm<sup>3</sup> de poros
- $C_s$  = concentración de adsorbato en la fase adsorbida, - moles/cm<sup>3</sup> de sólido
- $D_g$  = coeficiente de difusión en la fase gaseosa, cm<sup>2</sup>/s
- $D_s$  = coeficiente de migración superficial, cm<sup>2</sup>/s
- $R_g$  = velocidad de desaparición de soluto de la fase gas.
- $R_s$  = velocidad de aparición de soluto adsorbido, mol/cm<sup>3</sup>s

Evidentemente, la velocidad de desaparición de soluto de la fase gaseosa en el interior de los poros debe ser igual a su velocidad de aparición en la fase adsorbida, es decir, deberá cumplirse

$$-\alpha_p R_g = (1-\alpha_p) R_s \quad [33]$$

donde  $\alpha_p$  es la porosidad de la partícula en cm<sup>3</sup> de poro/cm<sup>3</sup> de partícula.

Las concentraciones  $C_g$  y  $C_s$  no son independientes sino que están relacionadas por la isoterma de adsorción que corresponda (caso de adsorción nocontrolante que, por otra parte, podrá suponerse lineal en pequeños intervalos de concentraciones de soluto en fase adsorbida, es decir:

$$(1-\alpha_p) C_s = K \alpha_p C_g \quad [34]$$

donde, la pendiente adimensional de la isoterma de equilibrio  $K$ , - está expresada en forma (moles adsorbidos/cm<sup>3</sup> sólido)/(moles de gas

/cm<sup>3</sup>gas). El valor adimensional K, se obtiene apartir de la correspondiente pendiente dimensional de la isoterma de equilibrio K', mediante la ecuación

$$K = K' RT \rho_s \quad [35]$$

siendo  $\rho_s$  la densidad del sólido, grs/cm<sup>3</sup>

La ecuación [32], teniendo en cuenta la [33] y la [34], se convierte en:

$$K \frac{\partial C_g}{\partial t} = K D_s \nabla^2 C_g + R_g \quad [36]$$

y finalmente, sumando las igualdades [31] y [36] se llega a la ecuación:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{D_g + K D_s}{1 + K} \nabla^2 C_g = \frac{D_1}{1 + K} \nabla^2 C_g \quad [37]$$

expresión del balance de adsorbato en el interior de las partículas que demuestra, además, la relación:

$$D_1 = D_g + K D_s \quad [28]$$

donde  $D_1$  es el denominado coeficiente de difusión interna para el sistema estudiado. En coordenadas esféricas la ecuación [37] adopta la forma:

$$\frac{D_1}{1 + K} \left( \frac{\partial^2 C_g}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad [38]$$

#### - Balance de adsorbato en el exterior de las partículas

Por tratarse de un sistema en el que la fase gaseosa circula turbulentamente en circuito cerrado a través del lecho, podrán desprejarse los gradientes de concentración de adsorbato en el gas que se encuentra en el exterior de las partículas, con lo que la -

ecuación [30] se reduce en este caso a:

$$\frac{dC}{dt} = R \quad [39]$$

donde C es la concentración de adsorbato en el exterior de las partículas. El término de generación R, representa la velocidad a la cual el soluto atraviesa la superficie límite de las N partículas que forman el lecho. Sin gran error, puede suponerse que la distribución de bocas de poros y de sólido en la superficie de las partículas es  $\alpha_p$  de las primeras y  $(1 - \alpha_p)$  del segundo, siendo  $\alpha_p$  la porosidad de la partícula. De acuerdo con esto:

$$\frac{\text{Superficie de bocas de poros por partícula}}{\text{Volumen de partículas}} = \frac{4 \pi r_o^2 \alpha_p}{\frac{4 \pi r_o^3}{3}} = \frac{3 \alpha_p}{r_o} \quad [40]$$

siendo  $r_o$  el radio de las partículas.

El término de generación vendrá por tanto expresado en la forma:

$$R = - \frac{(1 - \alpha_L)}{\alpha_L} \alpha_p \frac{3}{r_o} D_1 \left( \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad [41]$$

donde  $\alpha_L$  es la porosidad del lecho adsorbente.

Al sustituir la expresión [41] en la ecuación [39] se tiene;

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{1 - \alpha_L}{\alpha_L} \frac{3 \alpha_p}{r_o} D_1 \left( \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad [42]$$

Teniendo en cuenta que el lecho contiene W gramos de partículas, con una densidad aparente  $\rho_p$  y un volumen de gas:

$$V = (\alpha_L) (\text{volumen del lecho}) \text{ cm}^3$$

es evidente que;

$$\frac{1 - \alpha_L}{\alpha_L} = \frac{W / \rho_P}{V} \quad [43]$$

pues el volumen de gas en los poros de las partículas es despreciable frente al total. De las expresiones [42] y [43] se llega a:

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{3 W \alpha_P D_1}{V \rho_P r_0} \left( \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad [44]$$

- Condición límite

. Inicial

Tanto en adsorción como en desorción, la condición inicial será:

$$t = 0, C = C_0, C_g = C_{g_0}, C_s = C_{s_0} \quad [45]$$

- Condición de contorno

La condición de contorno se establece al considerar que todo el adsorbato que llega a la superficie exterior de las partículas, se difunde al interior de aquellas;

$$D_1 \nabla C_g = K_g (\alpha C - C_g) \quad [46]$$

donde  $K_g$  es el coeficiente de transferencia de materia a través de la película límite estacionaria y  $\alpha$  un coeficiente de transformación de la unidad de volumen de gas exterior a la partícula en volumen de poros

$$\alpha = \frac{\alpha_L}{\alpha_P (1 - \alpha_L)} \quad [47]$$

Tanto  $C_g$  como  $\nabla C_g$  deben evaluarse sobre la superficie de la película. Según esto, de las expresiones [46] y [47] se llega a:

$$K_g \left( \frac{\alpha_L}{(1 - \alpha_L)} C - C_g \right) = D_i \left( \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad [48]$$

Teniendo en cuenta la relación [43], la ecuación [48] se transforma en:

$$K_g \left( \frac{V \rho_P}{W \alpha_P} C - C_g \right) = D_i \left( \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad [49]$$

#### - Resolución de las ecuaciones

El sistema formado por las ecuaciones [38] y [44] con las condiciones [45] y [49], fue resuelto por Oltra, 1969, quien obtuvo para la concentración de soluto en la fase exterior a las partículas la siguiente función:

$$Y = \frac{\frac{V \rho_P}{W \alpha_P} C - C_{g_0}}{\frac{V \rho_P}{W \alpha_P} C_0 - C_{g_0}} = \frac{1}{1 + \epsilon} + 6 \epsilon \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n) e^{-\gamma_n^2 t / \beta r_0^2}}{\gamma_n^2 \left[ (2\delta + 1) \gamma_n \cos \gamma_n + (\delta \gamma_n^2 - 3\epsilon + 2(\delta - 1)) \text{sen} \gamma_n \right]} \quad [50]$$

en la que

$$\epsilon = D_1 \beta, \quad \beta = \frac{1 - K}{D_1}, \quad \delta = \frac{D_1}{K_g r_0} \quad [51]$$

y  $\gamma_n$  representa las sucesivas e infinitas soluciones de la ecua-

ción trascendente

$$\frac{\operatorname{tg} \gamma}{\gamma} = \frac{\delta \gamma^2 - 3 \epsilon}{(\delta - 1) \gamma^2 - 3 \epsilon} \quad [52]$$

Considerando, que en la fase gaseosa que llena los poros, la difusión transcurre mediante el mecanismo de Knudsen y la superficie del adsorbente está lejos de la saturación, la aplicación del modelo de difusión en los poros aquí desarrollado al fenómeno de difusión de una mezcla de adsorbatos, conduce a una ecuación coincidente con la [50] para cada una de las especies consideradas en la misma.

#### - Determinación de los coeficientes de difusión

En el análisis del fenómeno de adsorción, se utilizó el método analítico para coordenadas esféricas. Como ya se ha indicado, fué preciso para ello transformar las partículas cilíndricas en esferas equivalentes que conservan la razón superficie externa/volumen, igual a la de los cilindros. Por tanto en este caso, en la ecuación [50],  $r_0$  tomará el valor:

$$r_0 = \frac{3}{2} \frac{r_c l_0}{r_c + l_0} \quad [53]$$

siendo  $r_c$ , el radio de la partícula cilíndrica.

Para determinar los valores de los coeficientes de difusión interna se siguió el procedimiento puesto a punto por Oltra, 1969, consistente en buscar la coincidencia de una curva teórica representativa del fenómeno con la experimental.

Para las condiciones de cada experimento realizado, que se detallan en el Capítulo 5, se introduce en el programa de cálculo indicado en el Apéndice 9.3 los valores de sus variables específicas, así como los datos geométricos y estructurales del ad--



sorbente indicados en la Tabla 6.1 y las propiedades moleculares de los adsorbatos de la Tabla 6.2. Se suponen varios valores para el coeficiente de difusión interna  $D_i$  y el programa de cálculo da como resultado una curva teórica para cada uno de ellos, representada por la función  $Y$  de la expresión [50]

Puesto que se ha encontrado que existe una relación entre los coeficientes de difusión interna  $D_i$  que se atribuyen al modelo y el tiempo de equilibrio  $t_e$  representada para todos los experimentos por la ecuación:

$$D_i = a \cdot t_e^b \quad [54]$$

el valor del coeficiente de difusión interna para el sistema de que se trate, en las condiciones del experimento, se obtuvo en cada caso, al sustituir en la ecuación [54] el valor experimental del tiempo de equilibrio. Los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación [54] se determinaron al ajustar mediante regresión lineal las parejas de valores  $D_i$ ,  $t_e$  del haz de curvas teóricas resultantes del programa de cálculo para cada experimento.

Para la comparación con los tiempos experimentales de equilibrio  $t_e$ , con el fin de obtener los coeficientes de difusión interna  $D_i$ , se toma como criterio de equilibrio aquél en el que la ordenada de la curva teórica difiere en 0,0003 de la asíntota experimental calculada mediante la ecuación [50] considerando el valor que tiene la concentración de adsorbato en el exterior de las partículas en condiciones de equilibrio ( $t \rightarrow \infty$ ):

$$Y_{\infty} = \frac{\frac{V \rho_p}{W \alpha_p} C_{\infty} - C_{g_0}}{\frac{V \rho_p}{W \alpha_p} C_0 - C_{g_0}} \quad [55]$$

TABLA 6.1

Características físicas del lecho adsorbente de carbón activo.

Símbolo	Características	Unidades	Valor
W	peso del adsorbente	grs	54
D	diámetro del lecho	cm	5.1
L	longitud del lecho	cm	4.9
V	volumen ocupado por el lecho	cm <sup>3</sup>	100.1
d <sub>A</sub>	densidad aparente	g/cm <sup>3</sup>	0.795
ε <sub>L</sub>	fracción de huecos en el lecho	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	0.376
V <sub>L</sub>	volumen real ocupado por el lecho	cm <sup>3</sup>	62.18
r	radio medio de partícula	cm	8.10.10 <sup>-2</sup>
h	altura media de partícula	cm	3.02.10 <sup>-2</sup>
ε <sub>P</sub>	porosidad de la partícula	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	0.715
p <sub>s</sub>	densidad del sólido	gr/cm <sup>3</sup>	3.06
S <sub>p</sub>	superficie específica del adsorbente	m <sup>2</sup> /gr	782.0
r <sub>e</sub>	radio medio del poro	Å	24.8
V <sub>P</sub>	volumen total de poro	cm <sup>3</sup> /gr	0.905
p <sub>P</sub>	densidad de la partícula	gr/cm <sup>3</sup>	0.872

- 111 -



TABLA 6.2

Propiedades de los adsorbatos y diluyentes

GAS	METANO	ETANO	ETILENO	HELIO
Peso Molecular M (grs)	16.04	30.07	28.04	4.003
Integral de Colisión	1.156	1.411	1.280	1.280
Potencial de Lennard- Jones (A)	3.822	4.418	4.221	4.221

#### 6.2.2. CARACTERISTICAS DEL LECHO ADSORBENTE Y PROPIEDADES MOLECULARES DE LOS ADSORBATOS Y DILUYENTE.

En la Tabla 6.1 se indican todas las características del lecho adsorbente y en la 6.2, las propiedades moleculares de los gases utilizados en la presente investigación, necesarias para poder calcular los valores del coeficiente de difusión interna, mediante el modelo matemático descrito en el apartado anterior. Los parámetros moleculares indicados (integral de colisión, potencial de Lennard-Jones) se utilizaron para determinar las propiedades de transporte de los adsorbatos en la fase gaseosa, como son la viscosidad y su difusividad. Todos ellos se tomaron de la bibliografía (Reid, 1977)

#### 6.2.3. COEFICIENTES DE DIFUSION DE LOS COMPONENTES PUROS

##### 1) Valores obtenidos.

A partir de los resultados y condiciones de operación - indicados en las Tablas 5-11 a 5-13 correspondientes a los experimentos cinéticos de adsorción-desorción desarrollados con componentes puros, las características físicas del lecho adsorbente, y las propiedades moleculares de los adsorbatos y diluyente de las Tablas 6-1 y 6-2 respectivamente, se calcularon los valores de los coeficientes de difusión interna de dichos componentes puros en carbón activo a 20°C del modo indicado en el apartado 6.2.1.

En las Tablas 6-3 a 6-5 se presentan los parámetros de la ecuación [54] y los valores del coeficiente de difusión interna, obtenidos para los adsorbatos puros metano, etano y etileno - sobre carbón activo a 20°C en función de la presión parcial media ( $\bar{P}$ ), la concentración media de adsorbato, mol/gr ( $\bar{n}$ ) y la pendiente media de la isoterma de equilibrio correspondiente a el intervalo de variación de concentraciones de adsorbato considerado.

La numeración de los experimentos indicados en las Tablas 6-3 a 6-5 coinciden con la de las Tablas 5-11 a 5-13.

TABLA: 6.3

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>2</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
a (*)	0.183982	0.273001	0.282200	0.282654	0.185726
b (*)	-0.910001	-1.000000	-1.022148	-1.037341	-0.986820
t <sub>e</sub> (min)	8	6	6	6	8
P̄ (mm Hg)	1.44	4.58	9.57	17.65	28.50
n̄ (mol/gr)	4.500 10 <sup>-6</sup>	1.270 10 <sup>-5</sup>	2.437 10 <sup>-5</sup>	3.967 10 <sup>-5</sup>	5.930 10 <sup>-5</sup>
K	174.72	140.00	124.55	106.79	96.61
D <sub>I</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00067	0.00076	0.00069	0.00063	0.00042

TABLA: 6.3 (continuación)  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>+</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES				
EXPERIMENTO	7	8	9	Desorción
a (*)	0.203068	0.093030	0.165601	0.20412
b (*)	-1.011138	-0.890031	-1.000000	-1.00000
t <sub>e</sub> (min)	8	8	6	8
P (mm Hg)	67.52	101.80	145.76	80.70
n̄ (mol/gr)	1.147 10 <sup>-4</sup>	1.737 10 <sup>-4</sup>	2.386 10 <sup>-4</sup>	1.407 10 <sup>-4</sup>
K	89.34	84.54	74.70	99.93
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00039	0.00038	0.00046	0.00043
(*) Parámetros de la ecuación [54]				

TABLA: 6.4  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	2	3	4
a (*)	2.69996	2.21189	2.03997
b (*)	-1.00000	-0.98879	-1.00000
$t_e$ (min)	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	0.50	1.29	2.39
$\bar{n}$ (mol/gr)	$3.419 \cdot 10^{-5}$	$7.534 \cdot 10^{-5}$	$1.234 \cdot 10^{-4}$
K	3224.21	2716.81	2208.59
$D_i$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.00562	0.00494	0.00425

TABLA: 6.4 (continuación)  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES				
EXPERIMENTO	5	6	7	8
a (*)	1.88545	1.487799	1.15199	1.11774
b (*)	-1.01207	-1.005593	-1.00000	-1.01468
t <sub>e</sub> (min)	6	8	8	10
P̄ (mm Hg)	4.01	6.30	10.08	16.34
n̄ (mol/gr)	1.798 10 <sup>-4</sup>	2.442 10 <sup>-4</sup>	3.217 10 <sup>-4</sup>	4.270 10 <sup>-4</sup>
K	1797.26	1390.31	1031.51	869.10
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00488	0.00299	0.0024	0.00170



TABLA : 6.4 (continuación)  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>+</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	10	11	12	13	Desorción
a (*)	0.819477	0.41945	0.590502	0.556989	1.13144
b (*)	-1.001967	-0.92998	-0.975022	-1.018072	-0.976695
t <sub>e</sub> (min)	8	8	6	6	8
P (mm Hg)	36.88	53.86	76.86	100.01	8.50
n̄ (mol/gr)	6.854 10 <sup>-4</sup>	8.475 10 <sup>-4</sup>	1.049 10 <sup>-3</sup>	1.266 10 <sup>-3</sup>	2.838 10 <sup>-4</sup>
K	629.15	458.62	501.37	323.07	1135.00
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00169	0.00135	0.00190	0.00139	0.00272

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.5

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	2.80957	2.48003	2.36053	1.71322
b (*)	-0.99869	-1.00429	-1.00424	-0.99511
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8	8
P (mm Hg)	0.14	0.44	0.92	1.90
n̄ (mol/gr)	8.365 10 <sup>-6</sup>	2.507 10 <sup>-5</sup>	4.781 10 <sup>-5</sup>	8.266 10 <sup>-5</sup>
K	3398.31	2757.42	2579.18	1716.48
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00585	0.00503	0.00475	0.00365

TABLA: 6.5 (continuación)  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $\bar{D}$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	5	6	7	8
a (*)	1.53082	1.10246	0.77713	0.72652
b (*)	-1.00986	-0.99999	-0.99516	-1.00770
$t_e$ (min)	8	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	3.86	8.81	20.12	41.72
$\bar{n}$ (mol/gr)	$1.346 \cdot 10^{-4}$	$2.262 \cdot 10^{-4}$	$3.696 \cdot 10^{-4}$	$5.529 \cdot 10^{-4}$
K	1363.19	915.79	609.59	400.18
$D_i$ (cm <sup>2</sup> /s)	0.00300	0.00228	0.00166	0.00143

TABLA: 6.5 (continuación)  
COEFICIENTE DE DIFUSION DEL ETILENO(E<sup>2</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	9	10	Desorción
a (*)	0.51822	0.381198	0.64040
b (*)	-1.00770	-0.99946	-1.01502
t <sub>e</sub> (min)	10	6	8
P (mm Hg)	80.23	124.60	44.01
n̄ (mol/gr)	7.916 10 <sup>-4</sup>	1.013 10 <sup>-3</sup>	6.050 10 <sup>-4</sup>
K	315.69	232.22	381.5
D <sub>I</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00082	0.00107	0.00122
(*) Parámetros de la ecuación [54]			

ii) Influencia de variables: Presión parcial de adsorbato.

En la Figura 6-4 se representan los valores del coeficiente de difusión interna obtenidos para los tres componentes puros frente a la raíz cuadrada de las presiones parciales medias - que figuran en las Tablas 6-3 a 6-5.

Así mismo, en la Figura 6-5, se han representado las tres isotermas de equilibrio de dichos componentes puros en las condiciones experimentadas a partir de los valores de saturación  $n_{\infty}$  frente a  $P_{\infty}$  de las Tablas 5-11 a 5-13 correspondientes al punto final de equilibrio de cada experimento cinético.

En la Figura 6-4 se observa que para un mismo adsorbato, el coeficiente de difusión interna disminuye al aumentar la presión parcial del mismo, y que para una determinada presión aumenta en el orden: metano, etileno y etano. Estas variaciones de los coeficientes de difusión interna, son totalmente análogas a las observadas en las pendientes de las isotermas de adsorción de dichos adsorbatos en la Figura 6-5, poniéndose manifiesto la gran incidencia que tiene la pendiente de la isoterma de equilibrio en el valor global de  $D_i$ , ecuación [28]

La coincidencia de las pendientes de las isotermas de adsorción y desorción en cada punto, motiva la igualdad de los coeficientes de difusión interna de ambos fenómenos (Figura 6-4), como se justificará más adelante en base a la ecuación [28]

iii) Coefficiente de migración superficial,  $D_s$ .

En las Figuras 6-6 a 6-8 se han representado los valores de  $D_i$  frente a las pendientes medias de las isotermas de equilibrio en el intervalo de variación de concentraciones de cada adsorbato que figuran en las Tablas 6-3 a 6-5, correspondientes a los tres adsorbatos puros.

De acuerdo con la ecuación [28], la pendiente de las

curvas de las figuras 6-6 a 6-8 representan el valor del coeficiente de migración superficial para cada valor de K. Dada la alineación de los valores así representados, dentro del intervalo de variables considerado, se han podido ajustar todos los valores experimentales de  $D_s$  frente a K a una única recta para cada adsorbato. Las pendientes de dichas rectas, son los valores medios de los coeficientes de migración superficial  $D_s$  de los tres componentes puros en carbón activo a 20°C.

En la Tabla 6-6, se resumen los valores medios obtenidos para dichos coeficientes de migración superficial del metano, etano y etileno en carbón activo a 20°C, así como los intervalos de pendientes K y presiones P, para los que son válidos estos resultados.

TABLA: 6-6

Coeficiente de migración superficial en carbón activo a 20°C

Adsorbato	$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)	Intervalo de K	Intervalo de P (mm Hg)
metano	$3.64 \cdot 10^{-6}$	70 a 175	1 a 145
etileno	$1.69 \cdot 10^{-6}$	230 a 3400	0.1 a 125
etano	$1.54 \cdot 10^{-6}$	320 a 4000	0.1 a 100

A pesar del buen ajuste logrado para el intervalo de pendientes de las isotermas, en la Figura 6-6 a 6-8 se aprecia que realmente las líneas resultantes, son curvas de pendientes variables y no rectas. Esto se traduce en un ligero aumento del coeficiente de migración superficial al decrecer K, es decir, al aumentar el recubrimiento de la superficie del adsorbente.

La variación relativa de los valores medios del coeficiente de migración superficial de estos tres hidrocarburos, pone

de manifiesto la notable influencia que sobre este mecanismo de difusión tiene el tiempo de adsorción. Como ya se indicó en el apartado 2.5.4., el tiempo de adsorción se define como el período necesario para que una molécula adsorbida adquiriera la energía suficiente para sobrepasar la barrera de potencial  $E_s$  y pueda adsorberse sobre otro centro activo. Es evidente, que cuanto menor sea el tiempo de adsorción, mayor será el coeficiente de migración superficial.

De acuerdo con lo acabado de indicar y teniendo en cuenta que el valor de  $E_s$  está directamente relacionado con el valor de adsorción, al aumentar la capacidad de adsorción del adsorbato, mayor será el calor de adsorción, lo que da lugar a un aumento en el tiempo de adsorción y una disminución en el coeficiente de migración superficial.

La superior capacidad de adsorción del etano y del etile no respecto al metano, determinará que los valores de los coeficientes de migración superficial de los primeros sean siempre inferiores a los del último, como muestra la Tabla 6-6.

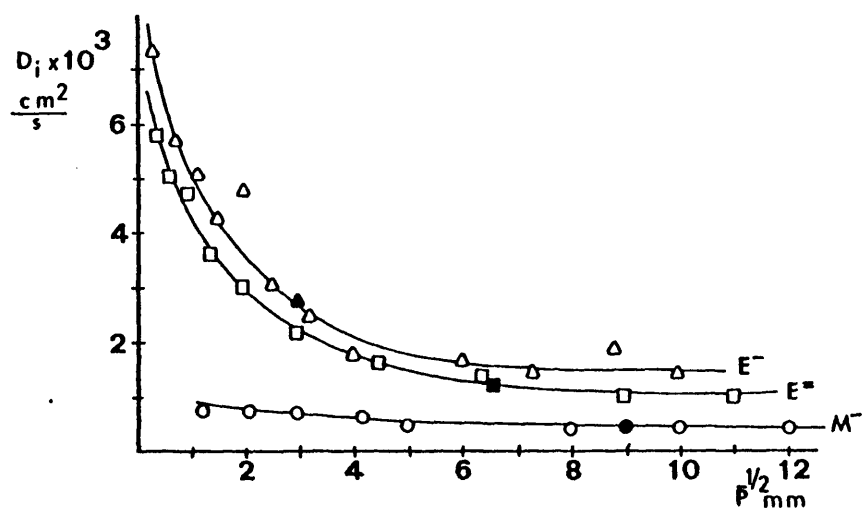


FIGURA 6.4: Influencia de la presión parcial de adsorbato sobre el coeficiente de difusión interna de METANO ( $M^-$ ) ( $\circ$ ), ETILENO ( $E=$ ) ( $\square$ ) y ETANO ( $E^-$ ) ( $\Delta$ ). Los puntos negros corresponden a experimentos de desorción.

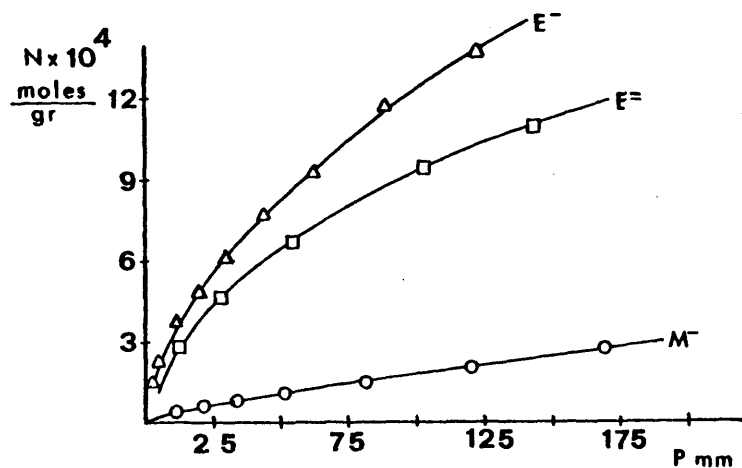


FIGURA 6.5: Isotermas de adsorción en carbón activo a 20°C del METANO ( $M^-$ ) ( $\circ$ ), ETILENO ( $E=$ ) ( $\square$ ), y ETANO ( $E^-$ ) ( $\Delta$ ).



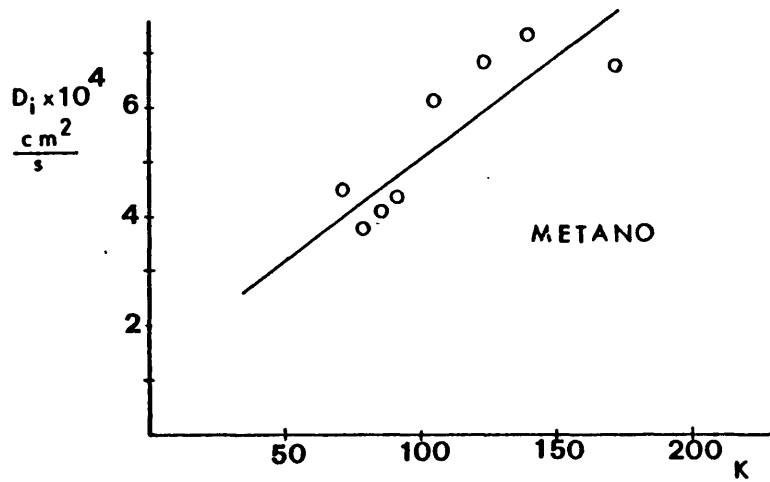


FIGURA 6.6: Influencia de la pendiente de la isoterma de equilibrio sobre el coeficiente de difusión interna del METANO en carbón activo a 20°C

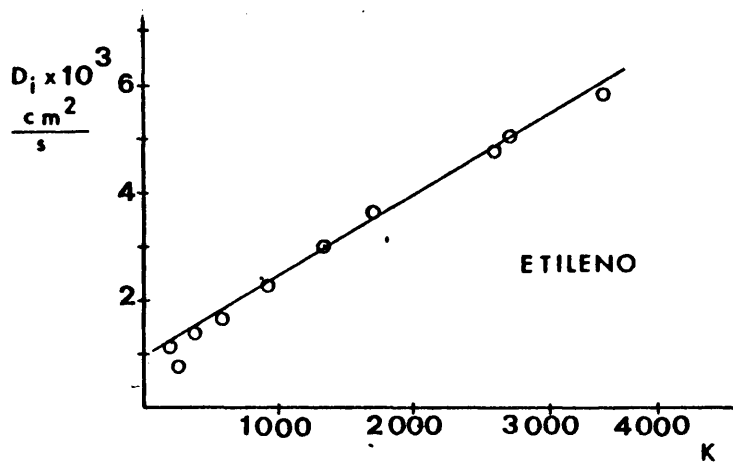


FIGURA 6.7: Influencia de la pendiente de la isoterma de equilibrio sobre el coeficiente de difusión interna del ETILENO en carbón activo a 20°C

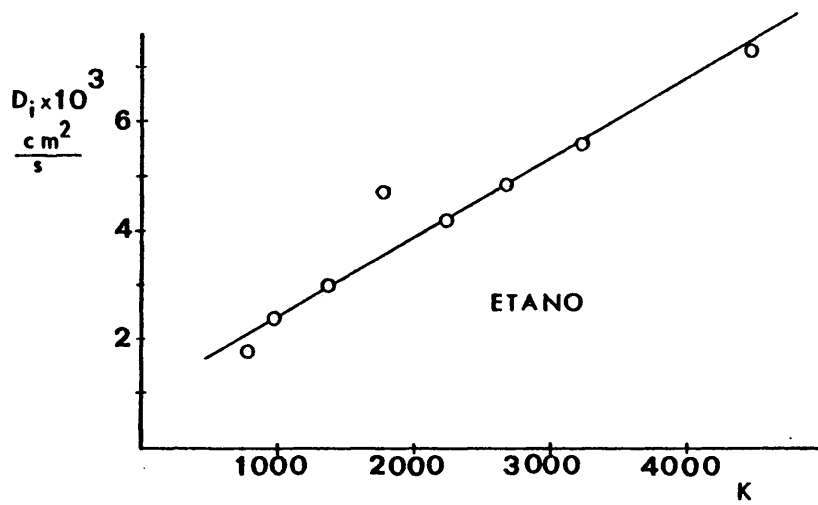


FIGURA 6.8: Influencia de la pendiente de la isoterma de equilibrio sobre el coeficiente de difusión interna del ETANO en carbón activo a 20°C.

#### 6.2.4. COEFICIENTES DE DIFUSION EN MEZCLAS BINARIAS.

##### A) MEZCLAS METANO-ETILENO.

##### 1) Valores obtenidos.

A partir de los resultados y condiciones de operación - indicados en las Tablas 5-14 a 5-16, correspondientes a los experimentos cinéticos de adsorción de la mezcla metano-etileno, las características físicas del lecho adsorbente, propiedades de los adsorbatos y diluyentes de las Tablas 6-1 y 6-2, respectivamente, se calcularon los valores de los coeficientes individuales de difusión interna para la mezcla indicada en carbón activo a 20°C del modo explicado en el apartado 6.2.1.

En las Tablas 6-9 a 6-11, se presentan los parámetros - de la ecuación [54] y los valores del coeficiente individual de - difusión interna, obtenidos para diferentes relaciones iniciales - de volúmenes de los dos adsorbatos de la mezcla sobre carbón activo a 20°C en función de la presión parcial media ( $\bar{P}$ ), la concentración media de adsorbato, moles/grs ( $\bar{n}$ ) en cada experimento y la - pendiente media de la isoterma de equilibrio correspondiente al - intervalo de variación de concentración del adsorbato considerado.

La numeración de los experimentos indicados en las Ta--  
blas 6-9 a 6-11 coincide con la de las Tablas 5-14 a 5-16.

TABLA: 6.9 - A

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>+</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>+</sup>)-ETILENO(E<sup>+</sup>); V(M<sup>+</sup>) : V(E<sup>+</sup>) = 1.5 : 8.5

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	3	5	6	7
a (*)	0.04359	0.10513	0.08413	0.10555
b (*)	-1.01276	-1.00037	-0.99626	-0.99604
t <sub>e</sub> (min)	6	6	6	6
P̄ (mm Hg)	2.83	7.29	10.75	15.81
n̄ (mol/gr)	1.610 10 <sup>-7</sup>	2.680 10 <sup>-6</sup>	4.980 10 <sup>-6</sup>	8.582 10 <sup>-6</sup>
K	14.51	41.97	32.58	43.51
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00011	0.00029	0.00024	0.00030

TABLA: 6.9 - A (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1.5 : 8.5  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	8	9	10
a (*)	0.12607	0.06448	0.10135
b (*)	-1.02948	-0.99511	-0.99846
t <sub>e</sub> (min)	6	6	6
P (mm Hg)	24.16	36.41	51.29
n̄ (mol/gr)	1.476 10 <sup>-5</sup>	2.145 10 <sup>-5</sup>	2.920 10 <sup>-5</sup>
K	40.00	23.80	34.49
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00029	0.00018	0.00028

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.9 - B

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>+</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>+</sup>)-ETILENO(E<sup>+</sup>); V(M<sup>+</sup>) : V(E<sup>+</sup>) = 1.5 : 8.5

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	5
a (*)	1.90693	2.27998	2.82652	1.20232
b (*)	-0.96082	-1.00000	-1.03734	-0.97891
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8	8
P (mm Hg)	0.17	0.52	1.07	3.90
n̄ (mol/gr)	8.415 10 <sup>-6</sup>	2.520 10 <sup>-5</sup>	5.028 10 <sup>-5</sup>	1.306 10 <sup>-4</sup>
K	2782.01	2554.04	2511.58	1298.53
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00510	0.00475	0.00468	0.00287

TABLA: 6.9 - B (continuación)

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) ≠ 1.5 : 8.5

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	6	7	9	10
a (*)	1.05075	0.90000	0.60401	0.56760
b (*)	-0.98715	-1.00000	-1.01602	-1.01716
t <sub>e</sub> (min)	8	6	6	8
P̄ (mm Hg)	6.89	12.94	49.27	79.71
n̄ (mol/gr)	1.927 10 <sup>-4</sup>	2.810 10 <sup>-4</sup>	4.195 10 <sup>-4</sup>	7.891 10 <sup>-4</sup>
K	1014.69	738.11	368.55	336.10
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00237	0.00250	0.00153	0.00106

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.10 - A

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3.5 : 6.5

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	5	6	7
a (*)	0.23378	0.12251	0.12120	0.10513	0.09623
b (*)	-1.00211	-0.99624	-1.00139	-1.00037	-1.00553
t <sub>e</sub> (min)	6	6	6	6	6
P̄ (mm Hg)	1.49	4.91	29.75	49.02	76.84
n̄ (mol/gr)	3.077 10 <sup>-6</sup>	7.947 10 <sup>-6</sup>	3.169 10 <sup>-5</sup>	4.687 10 <sup>-5</sup>	7.020 10 <sup>-5</sup>
K	115.1	52.17	49.56	39.05	36.97
D <sub>I</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00064	0.00035	0.00033	0.00029	0.00026

(\*) Parámetros de la ecuación [54]



TABLA: 6.10 - 8

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^{\pm}$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: METANO( $M^+$ )-ETILENO( $E^{\pm}$ );  $V(M^+) : V(E^{\pm}) = 3.5 : 6.5$

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	3.33502	2.58377	1.51298	1.37133
b (*)	-1.03917	-1.02489	-0.98740	-0.98620
$t_e$ (min)	8	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	0.24	0.78	1.52	3.01
$\bar{n}$ (mol/gr)	$1.331 \cdot 10^{-5}$	$3.976 \cdot 10^{-5}$	$6.597 \cdot 10^{-5}$	$1.065 \cdot 10^{-4}$
K	3092.67	2472.46	1651.66	1456.10
$D_i$ ( $cm^2/s$ )	0.00546	0.00462	0.00341	0.00311

TABLA: 6.10 - B (continuación)  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3.5 : 6.5

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	5	6	7	8
a (*)	1.19047	0.71360	0.54270	0.50400
b (*)	-1.01370	-0.97072	-0.96327	-1.00000
t <sub>e</sub> (min)	6	8	8	8
P̄ (mm Hg)	7.35	14.96	29.87	54.51
n̄ (mol/gr)	1.899 10 <sup>-4</sup>	2.986 10 <sup>-4</sup>	4.440 10 <sup>-4</sup>	6.194 10 <sup>-4</sup>
K	956.58	681.67	490.69	328.71
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00305	0.00178	0.00142	0.00105

(\*) parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.11-A  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 1  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	3	4	6
a (*)	0.27967	0.16043	0.14383	0.08374
b (*)	-1.00539	-1.00151	-1.00224	-0.99562
t <sub>e</sub> (min)	6	6	6	6
P̄ (mm Hg)	1.65	9.25	35.19	117.50
n̄ (mol/gr)	4.112 10 <sup>-6</sup>	1.635 10 <sup>-5</sup>	4.499 10 <sup>-5</sup>	1.729 10 <sup>-4</sup>
K	139.24	69.79	60.90	32.95
D <sub>1</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00075	0.00044	0.00039	0.00024

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.11-B  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 1  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3
a (*)	2.47324	2.82652	0.93029
b (*)	-0.98781	-1.03734	-0.89003
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8
P (mm Hg)	0.15	0.49	0.91
n̄ (mol/gr)	8.770 10 <sup>-6</sup>	2.546 10 <sup>-5</sup>	4.173 10 <sup>-5</sup>
K	3172.02	2493.70	1916.51
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00556	0.00468	0.00382

TABLA: 6.11-B (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^{\pm}$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO( $M^+$ )-ETILENO( $E^{\pm}$ );  $V(M^+) : V(E^{\pm}) = 1 : 1$   
 PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	4	5	6
a (*)	0.28536	0.75443	0.54089
b (*)	- 0.70163	-0.98939	-0.98866
$t_e$ (min)	6	8	6
$\bar{P}$ (mm Hg)	5.03	18.81	46.01
$\bar{n}$ (mol/gr)	$1.358 \cdot 10^{-4}$	$3.324 \cdot 10^{-4}$	$5.671 \cdot 10^{-4}$
K	1230.36	626.01	399.67
$D_I$ ( $cm^2/s$ )	0.00459	0.00168	0.00161

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

11) Influencia de las variables: Presión parcial de adsorbato y composición de la mezcla.

Utilizando como parámetro la relación inicial de volúmenes de adsorbato en la mezcla, se han representado en las Figuras 6-9 y 6-10 los valores de los coeficientes individuales de difusión del etileno y del metano frente a la raíz cuadrada de las presiones parciales medias que figuran en las Tablas 6-9 a 6-11.

Así mismo, en las Figuras 6-11 y 6-12, se han representado las isotermas de equilibrio de los componentes de la mezcla en las condiciones experimentales a partir de los valores de saturación  $n_{\infty}$  frente a  $P_{\infty}$  de las Tablas 5-14 a 5-16, correspondientes al punto final de equilibrio de cada experimento cinético.

En la Figura 6-9, se observa como en el intervalo de composición y presiones experimentadas, el valor del coeficiente de difusión interna del etileno en el carbón activo, en presencia de metano, resultó ser coincidente con el que le correspondía en estado puro. Por el contrario, los valores encontrados para el coeficiente de difusión interna del metano Figura 6-10, resultaron ser siempre inferiores a los observados para el gas puro, siendo tanto menores cuanto menor era su concentración inicial en la mezcla y mayor su presión parcial en la misma. Estas variaciones del coeficiente de difusión interna de los dos hidrocarburos en sus mezclas, son totalmente análogas a las observadas para las pendientes de sus respectivas isotermas de adsorción en las Figuras 6-11 y 6-12, poniéndose de manifiesto la gran incidencia que tiene la pendiente de las isotermas de equilibrio sobre el valor del coeficiente de difusión efectiva  $D_i$  [28]. La gran diferencia entre las capacidades de adsorción del metano y del etileno en carbón activo a 20° C explican que los coeficientes de difusión interna determinados para el etileno no estén afectados por la presencia del metano. Análogos resultados fueron obtenidos por Habgood, (1958) al estudiar la difusión de mezclas de adsorbatos de muy diferente capacidad de adsorción.

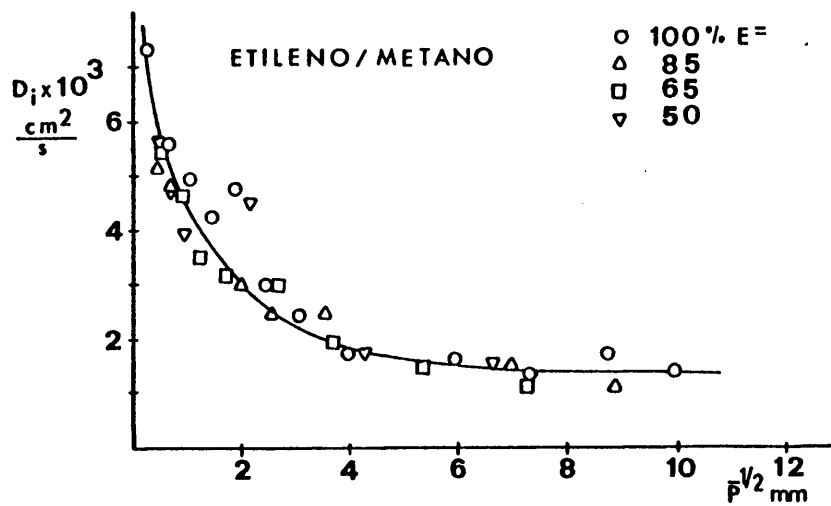


FIGURA 6.9: Influencia de la presión parcial de adsorbato sobre el coeficiente individual de difusión interna del ETILENO en mezcla binaria con metano en carbón activo a 20°C.

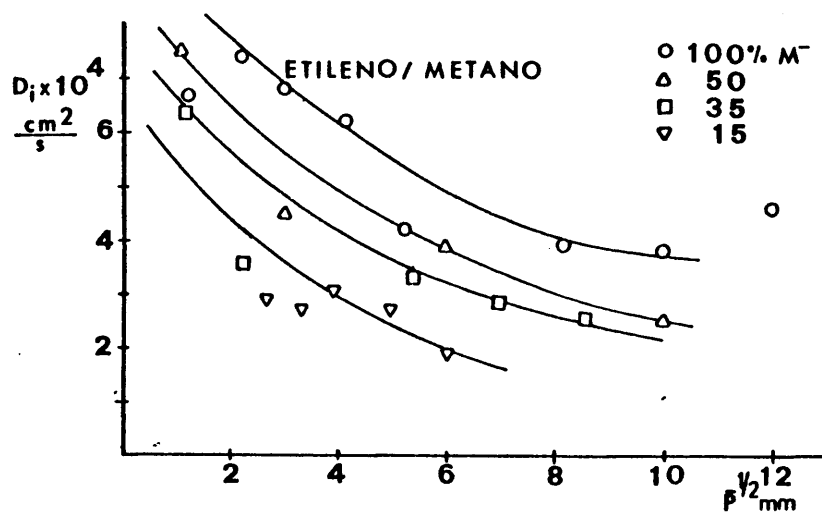


FIGURA 6.10: Influencia de la presión parcial de adsorbato y composición sobre el coeficiente individual de difusión interna del METANO en mezcla binaria con etileno en carbón activo a 20°C.

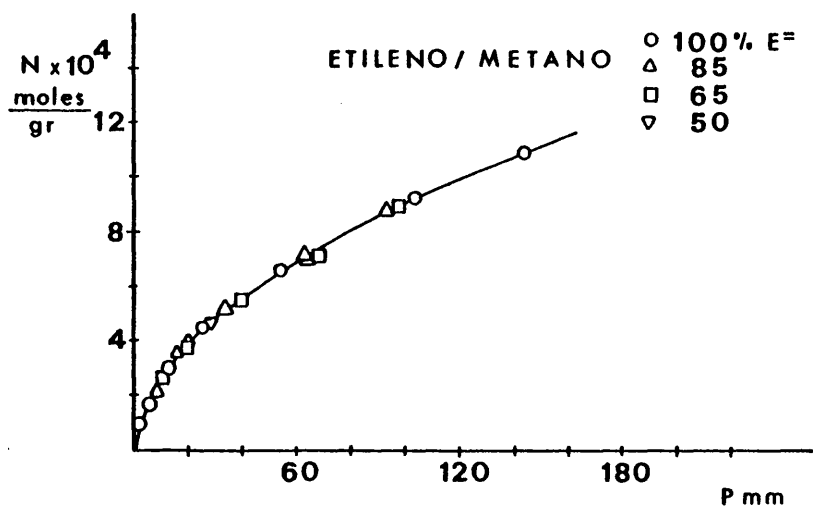


FIGURA 6.11: Isoterma de adsorción del ETILENO en mezcla binaria con metano en carbón activo a 20°C.

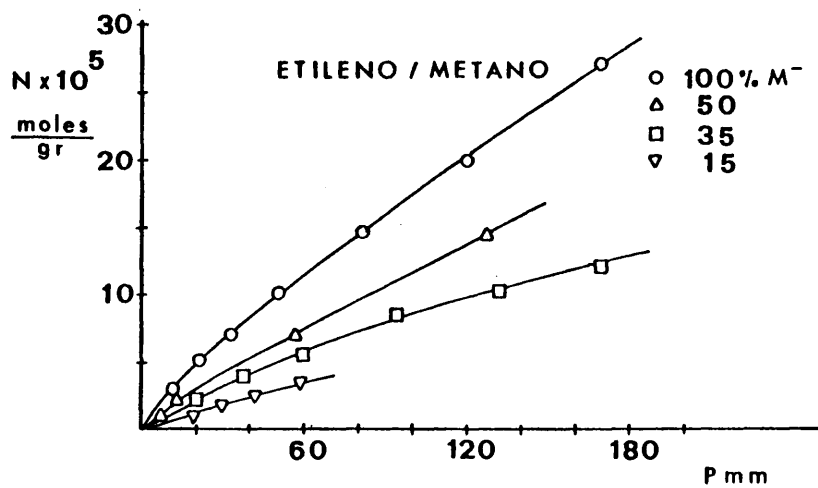


FIGURA 6.12: Isoterma de adsorción del METANO en mezcla binaria con etileno en carbón activo a 20°C.



B) MEZCLA ETANO-ETILENO.

1) Valores obtenidos.

A partir de los datos y condiciones de operación indicados en las Tablas 5-17 a 5-19, correspondientes a los experimentos cinéticos de adsorción de la mezcla etano-etileno, las características físicas del lecho adsorbente, propiedades moleculares de los adsorbatos y diluyente de las Tablas 6-1 y 6-2, respectivamente, se calcularon los valores de los coeficientes individuales de difusión interna para la mezcla indicada en carbón activo a 20° C del modo explicado en el apartado 6.2.1.

En las Tablas 6-12 a 6-14, se presentan los parámetros de la ecuación [54] y los valores del coeficiente individual de difusión interna, obtenidos para diferentes relaciones iniciales de volúmenes de los dos adsorbatos en la mezcla sobre carbón activo a 20° C en función de la presión parcial media ( $\bar{P}$ ), la concentración media de adsorbato moles/gr ( $\bar{n}$ ) en cada experimento y la pendiente media de las isothermas de equilibrio, correspondiente al intervalo de variación de concentraciones del adsorbato considerado.

La numeración de los experimentos indicados en las Tablas 6-12 a 6-14, coinciden con la de las Tablas 5-17 a 5-19.

TABLA: 6.12-A

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1.5 : 8.5

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	2.64524	1.83001	1.53633	1.18131
b (*)	-0.99274	-0.98374	-0.99463	-0.99077
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8	8
P̄ (mm Hg)	0.08	0.30	0.77	1.58
n̄ (mol/gr)	4.999 10 <sup>-6</sup>	1.496 10 <sup>-5</sup>	2.960 10 <sup>-5</sup>	4.860 10 <sup>-5</sup>
K	3325.67	2143.36	1558.91	1139.85
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00576	0.00422	0.00331	0.00261

TABLA: 6.12-A (continuación)

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO( $E^-$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: ETANO( $E^-$ )-ETILENO( $E^-$ );  $V(E^-) : V(E^-) = 1.5 : 8.5$

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	5	6	7	9
a (*)	1.38086	1.05517	0.48737	0.63420
b (*)	-1.04430	-0.99197	-0.94148	-0.98646
$t_e$ (min)	8	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	2.56	3.85	6.04	12.25
$\bar{n}$ (mol/gr)	$6.683 \cdot 10^{-5}$	$8.932 \cdot 10^{-5}$	$1.147 \cdot 10^{-4}$	$1.760 \cdot 10^{-4}$
K	940.37	969.99	479.41	505.67
$D_i$ ( $cm^2/s$ )	0.00219	0.00231	0.00146	0.00144

(\*) parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.12-B

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1.5 : 8.5

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	2.52591	1.79859	1.35749	0.93403
b (*)	-0.99722	-1.00103	-1.00450	-0.99335
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8	8
P (mm Hg)	0.54	1.92	5.21	11.10
n̄ (mol/gr)	2.868 10 <sup>-5</sup>	8.518 10 <sup>-5</sup>	1.662 10 <sup>-4</sup>	2.695 10 <sup>-4</sup>
K	2978.61	1837.40	1219.18	810.19
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00535	0.00372	0.00275	0.00203

TABLA: 6.12-8 (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^+$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA NEZCLA : ETANO( $E^+$ )-ETILENO( $E^+$ );  $V(E^+) : V(E^-) = 1.5 : 8.5$   
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	5	6	7	9
a (*)	0.54104	0.58506	0.53010	0.66433
b (*)	-0.93351	-0.96696	-0.99280	-1.02519
$t_e$ (min)	8	10	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	18.85	30.49	47.10	93.13
$\bar{n}$ (mol/gr)	$3.671 \cdot 10^{-4}$	$4.833 \cdot 10^{-4}$	$6.150 \cdot 10^{-4}$	$9.302 \cdot 10^{-4}$
K	617.42	523.55	379.17	393.30
$D_I$ ( $cm^2/s$ )	0.00170	0.00120	0.00115	0.00118

(\*) parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.13-A

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO( $E^{\cdot-}$ ) EN CARBON ACTICO A 20°C.  
EN LA HEZCLA: ETANO( $E^{\cdot-}$ )-ETILENO( $E^{\cdot-}$ );  $V(E^{\cdot-}) : V(E^{\cdot-}) = 1 : 1$

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	2.79602	2.41090	2.03997	1.54233
b (*)	-1.00102	-1.01318	-1.00000	-1.00382
$t_e$ (min)	8	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	0.28	1.15	2.37	3.62
$\bar{n}$ (mol/gr)	$1.692 \cdot 10^{-5}$	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$9.948 \cdot 10^{-5}$	$1.348 \cdot 10^{-4}$
K	3334.75	2233.07	2185.23	1467.98
$D_i$ (cm <sup>2</sup> /s)	0.00577	0.00430	0.00425	0.00314

TABLA: 6.13-A (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 1  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	5	6	7
a (*)	1.20027	0.92014	0.72611
b (*)	-1.00069	-0.99757	-0.99396
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8
p̄ (mm Hg)	5.88	10.60	19.18
n̄ (mol/gr)	1.815 10 <sup>-4</sup>	2.559 10 <sup>-4</sup>	3.543 10 <sup>-4</sup>
K	1080.72	765.72	567.70
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00249	0.00195	0.00157

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.13-B

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^+$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: ETANO( $E^+$ )-ETILENO( $E^+$ );  $V(E^+) : V(E^-) = 1 : 1$

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	2.32620	1.59876	1.19578	0.93589
b (*)	-1.00005	-0.99499	-1.00037	-1.00245
$t_e$ (min)	8	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	0.35	1.47	3.21	5.25
$\bar{n}$ (mol/gr)	$1.671 \cdot 10^{-5}$	$5.600 \cdot 10^{-5}$	$9.694 \cdot 10^{-5}$	$1.298 \cdot 10^{-4}$
K	2629.27	1644.74	1062.78	752.76
$D_1$ ( $cm^2/s$ )	0.00484	0.00344	0.00249	0.00192



TABLA: 6.13-B (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^+$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: ETANO( $E^+$ )-ETILENO( $E^+$ );  $V(E^+) : V(E^-) = 1 : 1$   
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	5	6	7	8
a (*)	0.83417	1.34675	0.53849	0.41136
b (*)	-1.00099	-1.10535	-1.01261	-1.00476
$t_e$ (min)	8	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	8.77	16.11	28.95	46.63
$\bar{n}$ (mol/gr)	$1.726 \cdot 10^{-4}$	$2.398 \cdot 10^{-4}$	$3.232 \cdot 10^{-4}$	$4.132 \cdot 10^{-4}$
K	646.03	445.17	326.19	239.19
$D_i$ ( $cm^2/s$ )	0.00164	0.00146	0.00139	0.00083

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.14-A

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 8.5 : 1.5

PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
a (*)	3.07349	1.96283	1.46398	1.01196	0.89792
b (*)	-0.99754	-0.99182	-0.99949	-0.99971	-1.00664
t <sub>e</sub> (min)	8	8	10	8	8
P̄ (mm Hg)	0.42	2.27	6.99	15.39	28.71
n̄ (mol/gr)	2.926 10 <sup>-5</sup>	1.134 10 <sup>-4</sup>	2.538 10 <sup>-4</sup>	4.113 10 <sup>-4</sup>	5.848 10 <sup>-4</sup>
K	3892.80	2226.05	1384.58	831.42	662.68
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00650	0.00430	0.00245	0.00211	0.00180

TABLA 6.14-A (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 8.5 : 1.5  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	6	7	8	9
a (*)	0.72628	0.72704	0.26481	0.52694
b (*)	-1.00728	-0.99342	-0.85075	-1.00805
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8	8
P (mm Hg)	47.51	70.17	101.89	151.33
n̄ (mol/gr)	7.726 10 <sup>-4</sup>	9.790 10 <sup>-4</sup>	1.239 10 <sup>-3</sup>	1.545 10 <sup>-3</sup>
K	477.51	535.17	409.90	302.34
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00145	0.00158	0.00139	0.00104

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.14-8

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^+$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA ETANO( $E^+$ )-ETILENO( $E^+$ );  $V(E^+) : V(E^-) = 8.5 : 1.5$   
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	2.03174	1.42934	1.09175	0.65615
b (*)	-1.00021	-0.99848	-1.00211	-0.98244
$t_e$ (min)	8	8	10	8
$P$ (mm Hg)	0.13	0.64	1.84	3.91
$\bar{n}$ (mol/gr)	$4.895 \cdot 10^{-6}$	$1.936 \cdot 10^{-5}$	$4.250 \cdot 10^{-5}$	$6.836 \cdot 10^{-5}$
K	2170.74	1372.29	933.67	544.99
$D_i$ ( $cm^2/s$ )	0.00423	0.00301	0.00180	0.00150

TABLA: 6.14-8 (continuación)

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^-$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: ETANO( $E^-$ )-ETILENO( $E^-$ );  $V(E^-) : V(E^-) = 8.5 : 1.5$

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	5	6	7	8
a (*)	0.52275	0.59199	0.48585	0.42701
b (*)	-0.98244	-1.02457	-1.01632	-1.02613
$t_e$ (min)	8	10	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	7.39	12.13	18.32	27.58
$\bar{n}$ (mol/gF)	$9.562 \cdot 10^{-5}$	$1.244 \cdot 10^{-4}$	$1.541 \cdot 10^{-4}$	$1.890 \cdot 10^{-4}$
K	377.88	304.69	244.11	188.91
$D_i$ (cm <sup>2</sup> /s)	0.00121	0.00084	0.00092	0.00076

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

ii) Influencia de las variables: Presión parcial de adsorbato y composición.

Utilizando como parámetro la relación inicial de volúmenes de adsorbato en la mezcla, se han representado en las Figuras 6-13 y 6-14 los valores de los coeficientes individuales de difusión interna del etano y del etileno frente a la raíz cuadrada de las presiones parciales medias que figuran en las Tablas 6-12 a 6-14.

Así mismo, en las Figuras 6-15 y 6-16, se han representado las isothermas de equilibrio de los componentes de la mezcla, en las condiciones experimentales a partir de los valores de saturación  $n_{\infty}$  frente a  $P_{\infty}$  de las Tablas 5-17 a 5-19, correspondientes al punto final de equilibrio de cada experimento cinético.

En las Figuras 6-13 y 6-14 se observa cómo en el intervalo de composición y presiones experimentadas, los valores de los coeficientes individuales de difusión interna del etano y etileno, en carbón activo, a 20° C, resultaron ser siempre inferiores a los observados cuando se encontraban como componente puro, y fueron tanto menores cuanto menor era su proporción inicial en la mezcla y mayores sus presiones parciales en la misma.

Las variaciones de los coeficientes de difusión interna, de estos dos hidrocarburos en sus mezclas, son totalmente análogas a las observadas para las pendientes de sus respectivas isothermas de adsorción en las Figuras 6-15 y 6-16. Poniéndose de manifiesto la gran incidencia que la pendiente de la isoterma de equilibrio tiene sobre el valor global  $D_1$ , ecuación [28].

La parecida capacidad de adsorción del etano y etileno a 20° C, se traduce en una clara competencia durante su difusión-disminuyendo por ella la velocidad de difusión de ambos adsorbatos. "

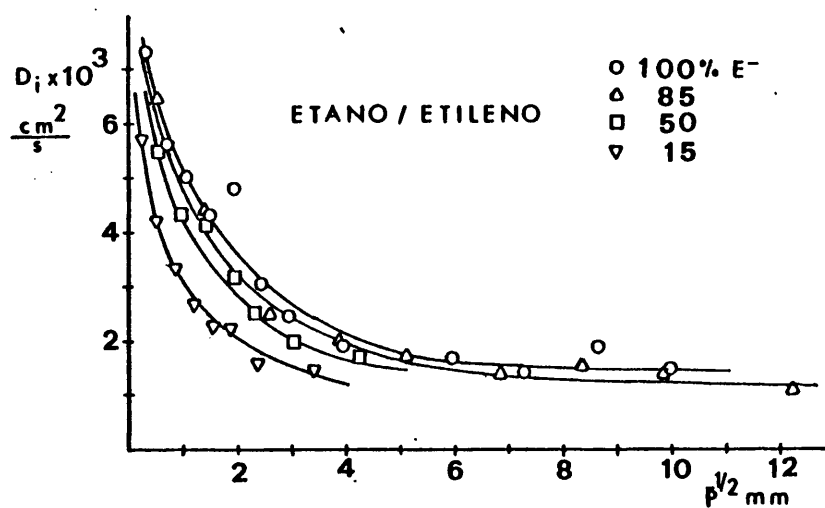


FIGURA 6.13: Influencia de la presión parcial y composición sobre el coeficiente individual de difusión interna del ETANO en mezcla binaria con etileno en carbón activo a 20°C.

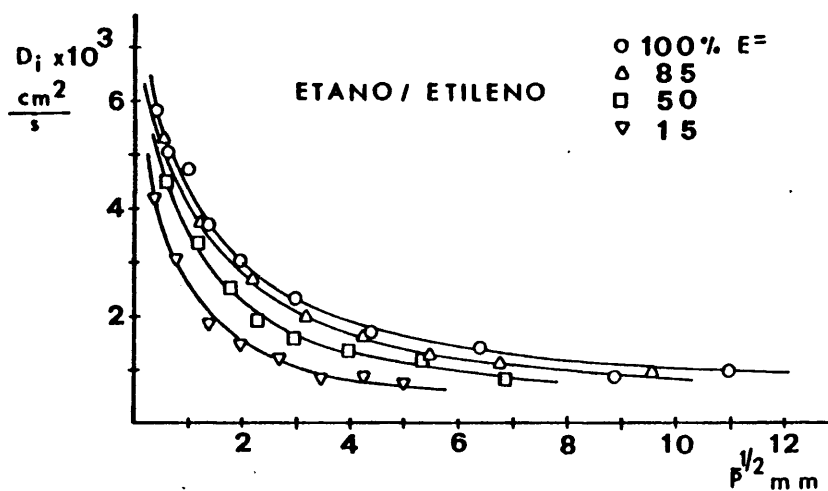


FIGURA 6.14: Influencia de la presión parcial y composición sobre el coeficiente individual de difusión interna del ETILENO en mezcla binaria con etano en carbón activo a 20°C.

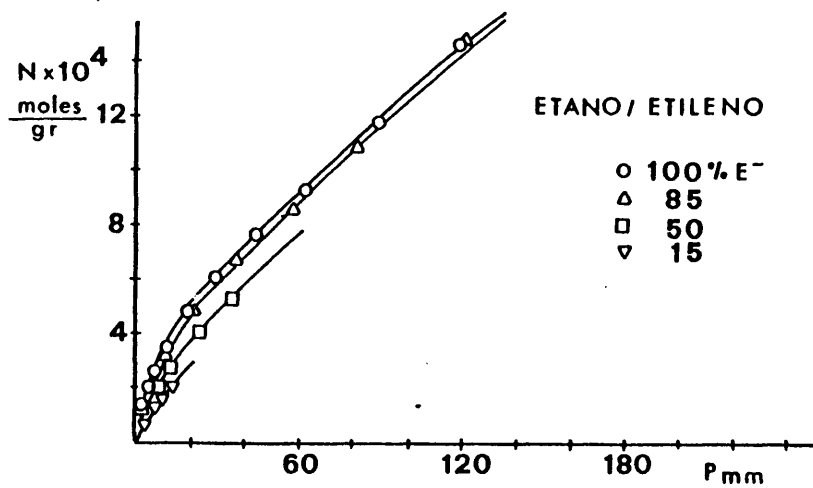


FIGURA 6.15: Isotermas de adsorción del ETANO en mezcla binaria con etileno en carbón activo a 20°C.

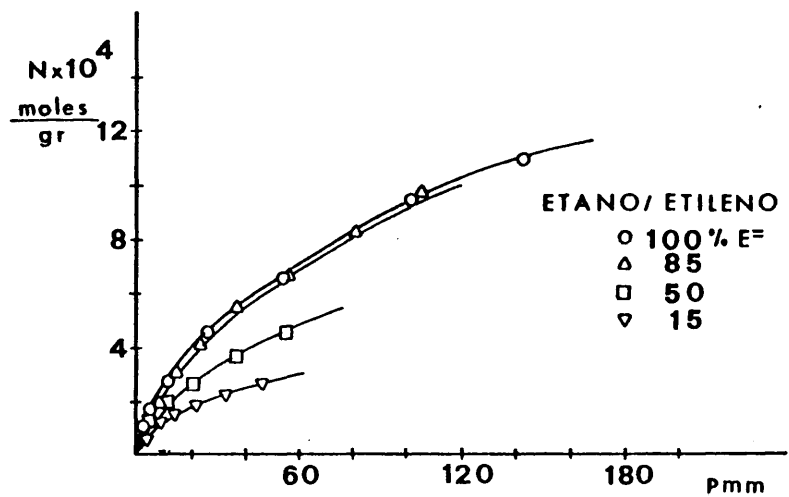


FIGURA 6.16: Isoterma de adsorción del ETILENO en mezcla binaria con ETANO en carbón activo a 20°C.



#### 6.2.5. COEFICIENTES DE DIFUSION DE MEZCLAS TERNARIAS

##### 1) Valores obtenidos.

A partir de los resultados experimentales y condiciones de operación indicadas en las Tablas 5-20 a 5-24, correspondientes a los experimentos cinéticos de adsorción de la mezcla metano-etano-etileno, las características físicas del lecho de adsorción, y las propiedades moleculares de los adsorbatos y diluyente de las Tablas 6-1 y 6-2, respectivamente, se calcularon los valores de los coeficientes individuales de difusión interna para la mezcla indicada en carbón activo a 20° C, del modo indicado en el apartado 6.2.1 .

En las Tablas 6-15 a 6-19, se presentan los parámetros de la ecuación [54] y los valores del coeficiente individual de difusión interna, obtenidos para diferentes relaciones iniciales de volúmenes de los tres adsorbatos de la mezcla sobre carbón activo a 20° C, en función de la presión parcial media ( $\bar{P}$ ), la concentración media de adsorbato moles/grs ( $\bar{N}$ ) en cada experimento y la pendiente media de las isothermas de equilibrio correspondientes al intervalo de variación de concentraciones del adsorbato considerado.

La numeración de los experimentos indicados en las Tablas 6-15 a 6-19, coinciden con la de las Tablas 5-20 a 5-24.

---TABLA: 6.15-A---

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 1

PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	4	6
a (*)	0.24511	0.14939	0.17189	0.16209
b (*)	-0.99021	-0.98385	-0.97918	-0.98964
t <sub>e</sub> (min)	6	6	8	6
P̄ (mm Hg)	3.94	17.82	47.00	160.91
n̄ (mol/gr)	9.340 10 <sup>-6</sup>	3.173 10 <sup>-5</sup>	6.875 10 <sup>-5</sup>	2.283 10 <sup>-4</sup>
K	132.48	73.42	90.63	78.22
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00072	0.00046	0.00041	0.00048

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.15-B  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 1  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	1.96290	2.17443	1.98896	1.53796
b (*)	-0.97502	-0.97781	-1.00053	-1.00392
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8	8
P (mm Hg)	0.15	0.56	1.48	3.74
n̄ (mol/gr)	6.740 10 <sup>-6</sup>	2.705 10 <sup>-5</sup>	6.591 10 <sup>-5</sup>	1.331 10 <sup>-4</sup>
K	2561.86	2887.61	2137.21	1462.80
D <sub>I</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00477	0.00520	0.00414	0.00313

TABLA: 6.15-B (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 1  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	6	7
a (*)	0.81821	0.77977
b (*)	-0.97719	-0.99073
t <sub>e</sub> (min)	8	8
P̄ (mm Hg)	13.28	20.52
n̄ (mol/gr)	3.026 10 <sup>-4</sup>	3.954 10 <sup>-4</sup>
K	780.01	645.91
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00196	0.00172

=

TABLA: 6.15-C  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^-$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO( $M^-$ )-ETANO( $E^-$ )-ETILENO( $E^-$ );  $V(M^-) : V(E^-) : V(E^-) = 3 : 1 : 1$   
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3
a (*)	2.39423	2.01854	1.36896
b (*)	-0.99886	-1.01031	-0.98094
$t_e$ (mio)	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	0.14	0.65	1.92
$\bar{n}$ (mol/gr)	$6.765 \cdot 10^{-6}$	$2.672 \cdot 10^{-5}$	$6.438 \cdot 10^{-5}$
K	2749.04	1996.41	1504.71
$D_1$ (cm <sup>2</sup> /s)	0.00502	0.00395	0.00321

TABLA: 6.15-C (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 1  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	4	5	6
a (*)	0.92608	0.74955	0.58636
b (*)	-0.98659	-0.99845	-0.98000
t <sub>e</sub> (min)	6	8	8
P (mm Hg)	5.40	11.43	19.82
n̄ (mol/gr)	1.277 10 <sup>-4</sup>	2.029 10 <sup>-4</sup>	2.816 10 <sup>-4</sup>
k	847.06	583.89	482.93
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00278	0.00158	0.00138

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.16-A  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA:METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>=</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>=</sup>) = 3 : 2 : 1  
PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2
a. (*)	0.22872	0.12906
b. (*)	-0.98884	-0.97833
t <sub>e</sub> (min)	6	6
P̄ (mm Hg)	6.14	24.96
n̄ (mol/gr)	1.337 10 <sup>-5</sup>	4.128 10 <sup>-5</sup>
K	121.70	63.75
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00068	0.00041

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.16-B

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 2 : 1

PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3
a (*)	3.19146	2.13355	1.69330
b (*)	-1.01600	-0.99934	-0.99809
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8
P (mm Hg)	0.32	1.43	3.79
n̄ (mol/gr)	2.023 10 <sup>-5</sup>	7.358 10 <sup>-5</sup>	1.553 10 <sup>-4</sup>
K	3509.50	2345.63	1727.09
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00614	0.00446	0.00357

(\*) Parámetros de la ecuación [54]



TABLA: 6.16-C  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>+</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>+</sup>)-ETANO(E<sup>+</sup>)-ETILENO(E<sup>+</sup>); V(M<sup>+</sup>) : V(E<sup>+</sup>) : V(E<sup>+</sup>) = 3 : 2 : 1  
PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	2.08712	1.69999	1.17677	0.89695
b (*)	-0.99022	-0.99766	-1.00444	-1.00719
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8	8
P̄ (mm Hg)	0.23	0.97	2.74	5.77
n̄ (mol/gr)	9.865 10 <sup>-6</sup>	3.598 10 <sup>-5</sup>	7.517 10 <sup>-5</sup>	1.198 10 <sup>-4</sup>
K	2438.94	1756.15	1019.16	683.91
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00462	0.00359	0.00239	0.00179
(*) Parámetros de la ecuación [54]				

TABLA: 6.17-A

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 2  
 PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	2	3	4
a (*)	0.13904	0.10863	0.14142
b (*)	-0.99444	-1.00650	-0.99967
t <sub>e</sub> (min)	6	6	6
P (mm Hg)	20.92	45.71	93.98
$\bar{n}$ (mol/gr)	3.350 10 <sup>-5</sup>	5.485 10 <sup>-5</sup>	9.654 10 <sup>-5</sup>
K	61.97	41.79	60.85
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00040	0.00029	0.00040

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.17-8  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 2  
 PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	2	3	4
a (*)	1.74184	1.68876	1.36679
b (*)	-0.99799	-0.99860	-1.01286
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8
P̄ (mm Hg)	0.63	1.56	3.99
n̄ (mol/gr)	3.013 10 <sup>-5</sup>	5.936 10 <sup>-5</sup>	1.161 10 <sup>-4</sup>
K	1813.92	1720.01	1158.34
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00367	0.00355	0.00263

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.17-C

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C

EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 3 : 1 : 2

PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	2	3	4
a (*)	1.93958	1.27277	0.84000
b (*)	-1.01780	-1.00760	-1.00000
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8
P̄ (mm Hg)	1.46	3.94	11.57
n̄ (mol/gr)	5.948 10 <sup>-5</sup>	1.160 10 <sup>-4</sup>	2.211 10 <sup>-4</sup>
K	1788.00	1105.20	660.44
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00363	0.00253	0.00175

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.18-A  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 1 : 2  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	4
a (*)	0.193700	0.21506	0.10885	0.09976
b (*)	-0.967400	-0.98779	-0.97155	-1.00090
t <sub>e</sub> (min)	6	8	8	6
P (mm Hg)	2.41	9.73	23.59	51.67
n̄ (mol/gr)	5.065 10 <sup>-6</sup>	2.025 10 <sup>-5</sup>	3.892 10 <sup>-5</sup>	6.097 10 <sup>-5</sup>
K	117.56	114.99	53.43	39.41
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /gr)	0.00065	0.00048	0.00027	0.00028

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.18-B

COEFICIENTE DE DIFUSION DEL ETANO( $E^-$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO( $M^-$ )-ETANO( $E^-$ )-ETILENO( $E^-$ );  $V(M^-) : V(E^-) : V(E^-) = 1 : 1 : 2$

PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3
a (*)	2.7543	1.67090	1.68611
b (*)	-0.99945	-0.98316	-1.00070
$t_e$ (min)	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	0.20	1.06	2.79
$\bar{n}$ (mol/gr)	$1.185 \cdot 10^{-5}$	$4.646 \cdot 10^{-5}$	$1.017 \cdot 10^{-4}$
K	3317.29	1917.07	1701.39
$D_l$ ( $cm^2/s$ )	0.00576	0.00386	0.00350

TABLA: 6.10-B (continuación)  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>±</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>±</sup>) = 1 : 1 : 2  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	4	5	6
a (*)	1.34885	0.34341	0.32050
b (*)	-1.02651	-0.86250	-0.86250
t <sub>e</sub> (min)	8	6	8
P (mm Hg)	7.20	15.61	26.26
n̄ (mol/gr)	1.952 10 <sup>-4</sup>	3.117 10 <sup>-4</sup>	4.210 10 <sup>-4</sup>
K	1022.51	609.04	541.60
D <sub>1</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00239	0.00214	0.00156

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.18-C  
 COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20° C  
 EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 1 : 2  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3
a (*)	2.23190	1.47581	0.84073
b (*)	-0.98527	-1.00070	-0.98077
t <sub>e</sub> (min)	10	8	8
P (mm Hg)	0.48	2.70	8.61
n̄ (mol/gr)	2.341 10 <sup>-5</sup>	9.081 10 <sup>-5</sup>	1.930 10 <sup>-4</sup>
K	2767.48	1401.90	782.25
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00409	0.00306	0.00197



TABLA: 6.18-C (continuación)

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^-$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA: METANO( $M^-$ )-ETANO( $E^-$ )-ETILENO( $E^-$ );  $V(M^-) : V(E^-) : V(E^-) = 1 : 1 : 2$   
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	4	5	6
a (*)	0.60633	0.52951	0.44745
b (*)	-0.98694	-1.00910	-0.98363
$t_e$ (min)	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	25.23	53.65	85.80
$\bar{n}$ (mol/gr)	$3.555 \cdot 10^{-4}$	$5.536 \cdot 10^{-4}$	$7.399 \cdot 10^{-4}$
K	467.62	328.32	319.10
$D_i$ (cm <sup>2</sup> /s)	0.00137	0.00104	0.00103

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.19-A

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL METANO(M<sup>+</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>+</sup>)-ETANO(E<sup>+</sup>)-ETILENO(E<sup>+</sup>); V(M<sup>+</sup>) : V(E<sup>+</sup>) : V(E<sup>+</sup>) = 1 : 2 : 2  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3	5
a (*)	0.21299	0.12232	0.12890	0.10452
b (*)	-0.96918	-1.00760	-1.01300	-1.00150
t <sub>e</sub> (min)	8	6	8	6
P (mm Hg)	3.33	11.26	25.02	64.50
n̄ (mol/gr)	7.815 10 <sup>-6</sup>	1.957 10 <sup>-5</sup>	3.156 10 <sup>-5</sup>	5.552 10 <sup>-5</sup>
K	130.91	47.98	49.03	41.27
D <sub>1</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00054	0.00032	0.00025	0.00029

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.12-B  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(N<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 2 : 2  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3
a (*)	2.70470	1.95480	1.26950
b (*)	-0.99770	-1.01300	-1.00090
t <sub>e</sub> (min)	8	8	8
P (mm Hg)	0.582	2.14	6.15
n̄ (mol/gr)	3.395 10 <sup>-5</sup>	1.008 10 <sup>-4</sup>	1.963 10 <sup>-4</sup>
K	3259.74	1879.07	1155.49
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00572	0.00376	0.00263

TABLA: 6.19-B (continuación)

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETANO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
 EN LA MEZCLA : METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 2 : 2  
 PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	4	5	6
a (*)	0.86049	0.66664	0.62084
b (*)	-0.98857	-0.97116	-0.98321
t <sub>e</sub> (min)	8	6	8
P̄ (mm Hg)	13.50	22.90	36.84
n̄ (mol/gr)	3.176 10 <sup>-4</sup>	4.326 10 <sup>-4</sup>	5.691 10 <sup>-4</sup>
K	757.66	620.77	505.16
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00192	0.00219	0.00143

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

TABLA: 6.19-C  
COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DE ETILENO(E<sup>-</sup>) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO(M<sup>-</sup>)-ETANO(E<sup>-</sup>)-ETILENO(E<sup>-</sup>); V(M<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) : V(E<sup>-</sup>) = 1 : 2 : 2  
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	1	2	3
a (*)	2.11900	1.08510	0.89695
b (*)	-0.99192	-0.97807	-1.00720
t <sub>e</sub> (min)	10	8	10
P (mm Hg)	0.75	3.10	9.32
n̄ (mol/gr)	3.336 10 <sup>-5</sup>	9.776 10 <sup>-5</sup>	1.863 10 <sup>-4</sup>
K	2466.88	1103.53	688.38
D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	0.00372	0.00259	0.00143

TABLA: 6.12-C (continuación)

COEFICIENTE DE DIFUSION INTERNA DEL ETILENO( $E^+$ ) EN CARBON ACTIVO A 20°C  
EN LA MEZCLA: METANO( $M^+$ )-ETANO( $E^+$ )-ETILENO( $E^+$ );  $V(M^+) : V(E^+) : V(E^+) = 1 : 2 : 2$   
PARA DISTINTAS PRESIONES PARCIALES

EXPERIMENTO	4	5	6
a (*)	0.62033	0.58291	0.45554
b (*)	-0.99204	-1.01370	-1.01270
$t_e$ (min)	8	8	8
$\bar{P}$ (mm Hg)	20.22	33.99	55.56
$\bar{n}$ (mol/gr)	$2.963 \cdot 10^{-4}$	$3.976 \cdot 10^{-4}$	$5.112 \cdot 10^{-4}$
K	470.73	361.73	257.92
$D_i$ ( $cm^2/s$ )	0.00136	0.00112	0.00088

(\*) Parámetros de la ecuación [54]

ii) Influencia de las variables: Presiones parciales -  
de los adsorbatos y composición de la mezcla.

- Presión parcial.

Utilizando como parámetro la relación inicial de volúmenes de adsorbatos en la mezcla, se han representado en las Figuras 6-17 a 6-19 los valores de los coeficientes individuales de difusión interna del etano, etileno y metano frente a la raíz cuadrada de las presiones parciales medidas que figuran en las Tablas 6-15 a 6-19.

En las Figuras 6-17 a 6-19, se observa cómo en el intervalo de composiciones y presiones experimentadas, los valores de los coeficientes individuales de difusión interna del metano, etano y etileno, en carbón activo a 20° C, resultaron ser siempre inferiores a los observados cuando se encontraban como componentes puros, y fueron tanto menores cuanto mayores eran sus presiones parciales en las mezclas.

La dispersión que se aprecia al tratar de ajustar a curvas únicas los coeficientes de difusión interna del metano, para cada composición inicial del mismo en la mezcla (Figura 6-19), se debe a la pérdida de sensibilidad en el método de análisis.

-Composición.

En las Tablas 6-20 a 6-22, se indican los porcentajes de etano, etileno y metano en las distintas mezclas tanto totales como sobre base libre de metano.

Teniendo en cuenta los porcentajes de etano y etileno sobre base libre de metano en las mezclas ternarias experimentadas (columna derecha de las Tablas 6-20 y 6-21 y las variaciones de los coeficientes individuales de difusión interna de los mismos, con sus respectivas presiones parciales (Figuras 6-17 y 6-18), se observa que las mismas dependen únicamente de las cantidades de ambos adsorbatos, presentes inicialmente en dichas mezclas, no teniendo influencia el metano presente.

La gran diferencia entre la capacidad de adsorción del metano por un lado y del etano y etileno por otro, en carbón activo a 20°C, motiva que los coeficientes individuales de difusión interna, calculados para los dos últimos en sus mezclas ternarias con el primero, no estén afectados por la presencia de éste. Análogos resultados fueron obtenidos en el apartado 6.2.4.-A, donde se estudió la difusión de la mezcla binaria metano-etileno.

La no influencia del metano en la difusión del etano y etileno, se observa más claramente en la figura 6.20, donde se han representado la variación de los coeficientes de difusión interna con la raíz cuadrada de la presión parcial media para el etano y etileno en la mezcla binaria 1:1 y en las ternarias 3:1:1, - 1:2:2:. Se observa como al ser constante la proporción de ambos adsorbatos (50%) en las mezclas mencionadas, lo son también sus respectivos coeficientes individuales de difusión interna.

TABLA: 6.20

Concentración inicial de ETANO en las distintas mezclas ternarias tanto totales como sobre base libre de metano

MEZCLA			$(E^-)/(E^-+E^+=H^-).100$	$(E^-)/(E^-+E^+).100$
M <sup>-</sup>	E <sup>-</sup>	E <sup>=</sup>		
-	1	-	100	100
3	2	1	33	66
1	2	2	40	50
3	1	1	20	50
1	1	2	25	33
3	1	2	17	33



TABLA: 6.21

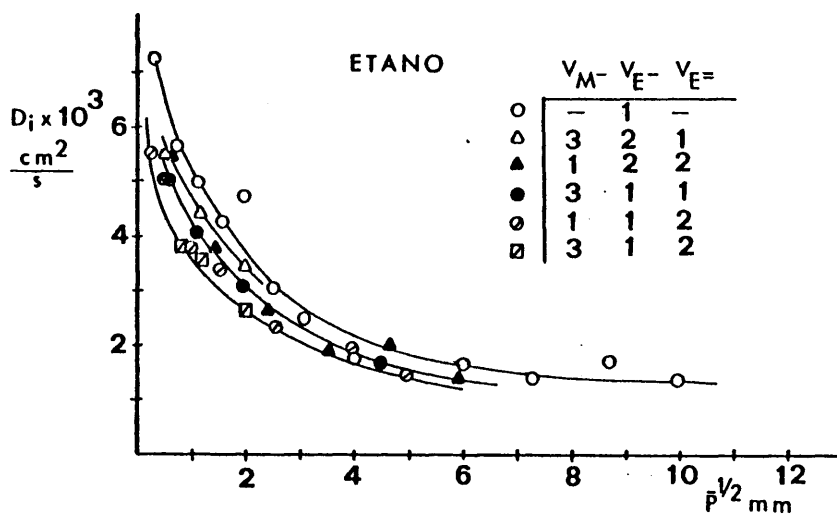
Concentración inicial de ETILENO en las distintas mezclas ternarias, tanto totales como sobre base libre de metano

MEZCLA			$(E^-)/(E^-+E^+=M^-).100$	$(E^-)/(E^-+E^+).100$
$M^-$	$E^-$	$E^+$		
-	-	1	100	100
1	1	2	50	66
3	1	2	33	66
3	1	1	20	50
1	2	2	40	50
3	2	1	17	33

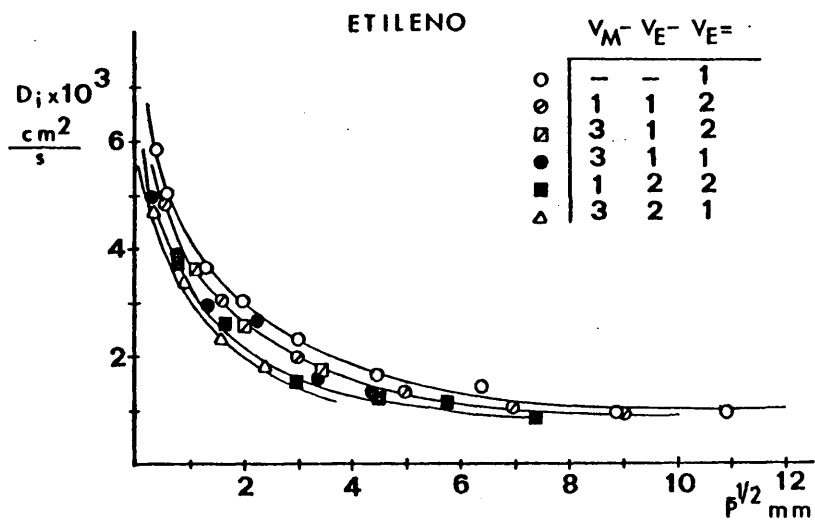
TABLA: 6.22

Concentración inicial de metano en las distintas mezclas ternarias

MEZCLA			$(M^-)/(E^+=E^-+M^-)$
$M^-$	$E^-$	$E^+$	
1	-	-	100
3	1	1	60
3	2	1	50
3	1	2	50
1	1	2	25
1	2	2	20



**FIGURA 6.17:** Influencia de la presión parcial y composición sobre el coeficiente individual de difusión interna del ETANO en mezcla ternaria con etileno y metano en carbón activo a 20°C.



**FIGURA 6.18:** Influencia de la presión parcial y composición sobre el coeficiente individual de difusión interna del ETILENO en mezcla ternaria con etano y metano en carbón activo a 20°C.

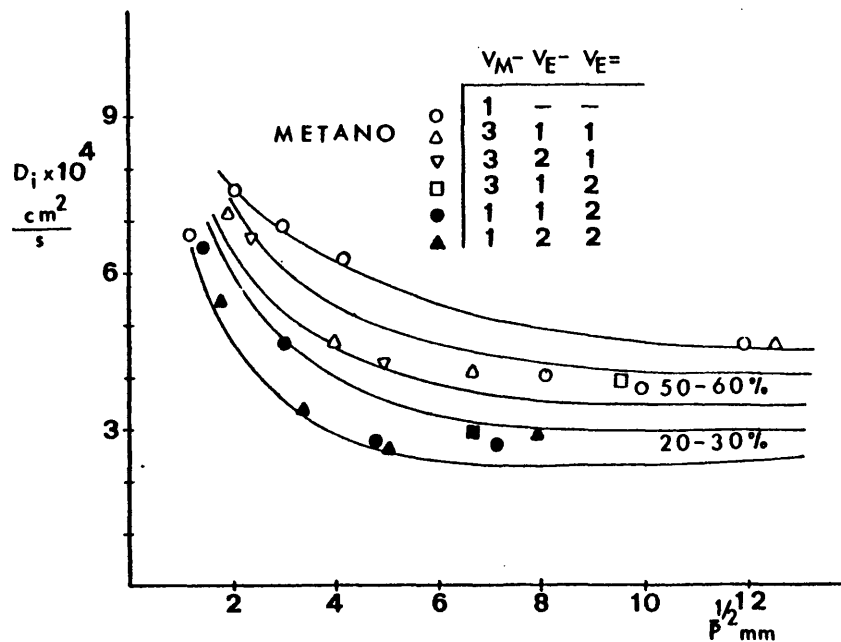


FIGURA 6.19: Influencia de la presión parcial y composición sobre el coeficiente individual de difusión interna del METANO en mezcla binaria con etano y etileno en carbón activo a 20°C.

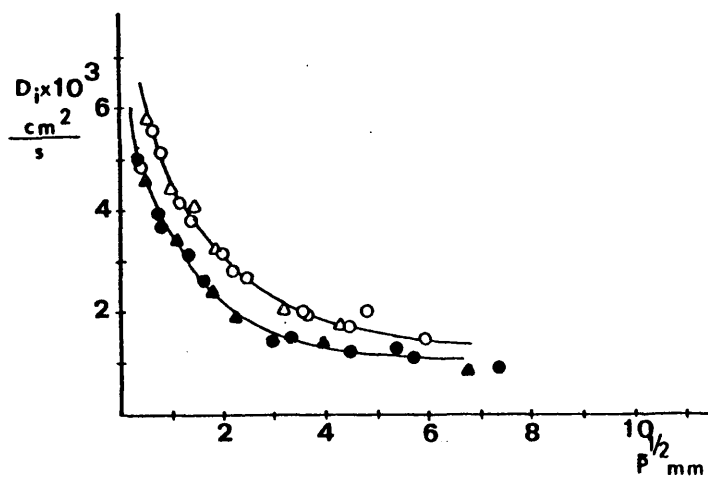


FIGURA 6.20: Coeficiente individual de difusión interna del ETANO(E) (△) y ETILENO(E) (▲) en su mezcla binaria 1:1, y - del ETANO(O) y ETILENO(●) en sus mezclas ternarias 3:1:1, - 1:2:2, con metano, en carbón activo a 20°C.

### 6.3. ADSORCION DE METANO, ETANO , ETILENO Y SUS MEZCLAS EN CARBON ACTIVO A 20° C: CURVA CINETICA CARACTERISTICA.

En la Figura 6-21 se han representado los 210 valores - del coeficiente de difusión interna del metano, etano y etileno, puros y en sus mezclas binarias y ternaria, frente a las pendientes medias de sus respectivas isoterms de equilibrio en cada caso, en el intervalo de variación de concentraciones de los tres - adsorbatos que figuran en las Tablas 6-3 a 6-5, 6-9 a 6-14 y 6-15 a 6-19 respectivamente.

Se puede observar, que los coeficientes de difusión interna experimentales se ajustan a una curva única característica de la velocidad de difusión de dichos hidrocarburos en el carbón activo utilizado como adsorbente. La desviación de algunos puntos experimentales situados por encima y por debajo de la curva, se debe a un error sistemático debido a las limitaciones del tiempo de toma de muestra para su análisis (circunstancia que se detalla y explica en el Apéndice 9.4 . Por ello, no se considera oportuno tenerlos en cuenta.

#### - Coeficiente de migración superficial.

De acuerdo con la ecuación [28] , el cálculo de la pendiente de la curva cinética característica representada en la Figura 6-21, da como resultado el valor del coeficiente de migración superficial. En dicha Figura, se observan dos tramos bien diferenciados, uno curvo, comprendido entre los valores de K de 0 a 2000 y otro prácticamente recto para valores superiores a 2000. La forma de la curva total, cóncava hacia el eje de abscisas, da lugar a una disminución del coeficiente de migración superficial al aumentar K, hasta alcanzar un valor límite de  $1.38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s.}$  correspondiente al tramo recto indicado.

A fin de salvar la dificultad de calcular la pendiente de la curva cinética característica en su tramo inicial curvo, intervalo de K de 0 a 2000, se ajustó el mismo a una función polinó

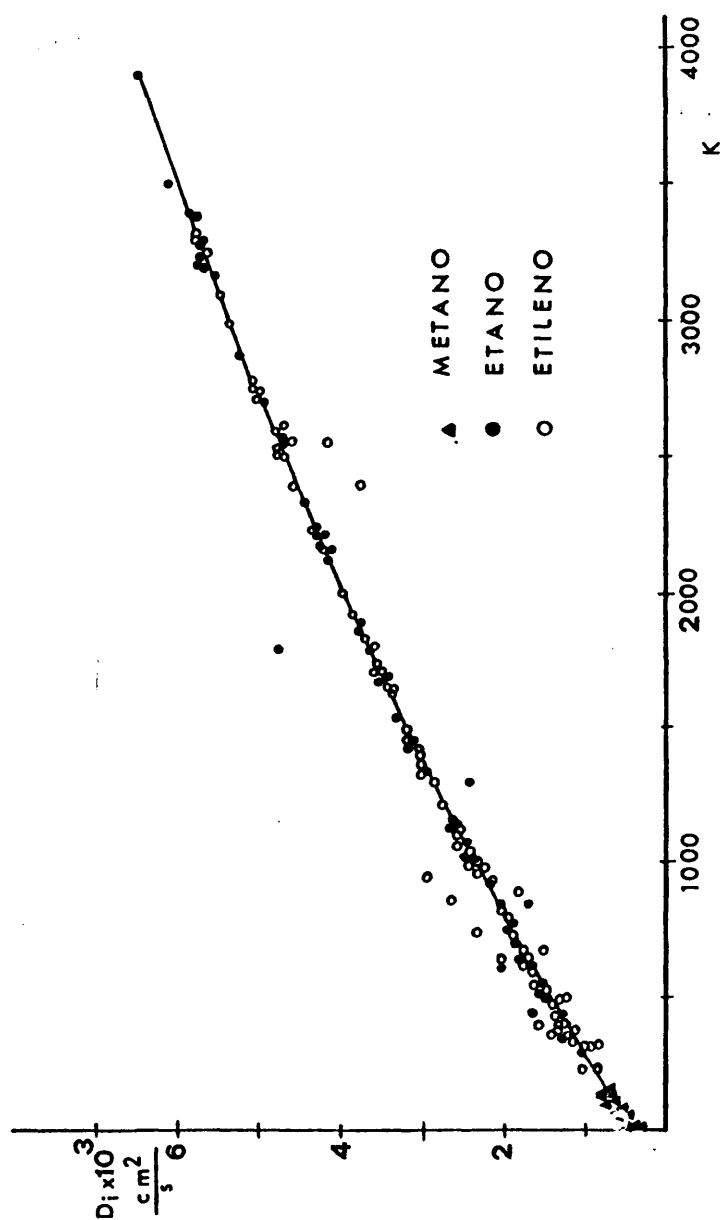
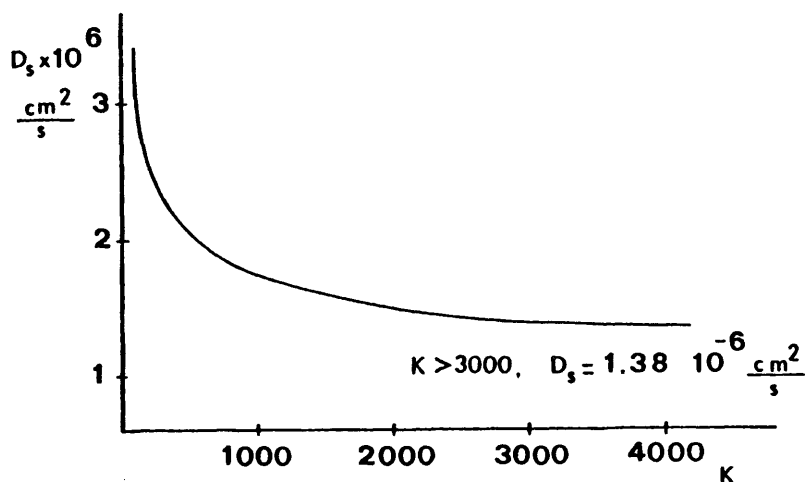


FIGURA 6.21: Curva Cinética Característica del carbón activo a 20°C. Influencia de la pendiente de equilibrio sobre el coeficiente de difusión interna del METANO (▲), ETANO (●) y ETILENO (○) puros, en mezclas binarias y ternaria.

mica calculando su pendiente en cada punto, es decir, el coeficiente de migración superficial por derivación de dicha función para cada valor de K. En el Apéndice 9-5 se detalla este ajuste.

Al representar el coeficiente de migración superficial- $D_s$  frente a la pendiente de la isoterma de equilibrio (Figura --- 6-22) resulta una curva con dos tramos bien diferenciados:



**Figura 6.22:** Variación del coeficiente de migración superficial  $D_s$  con el valor de la pendiente de la isoterma de equilibrio.

El comprendido en el intervalo de valores de K 4000 a - 200, muestra un ligero aumento del coeficiente de migración superficial con el recubrimiento de la superficie (disminución de K). Teniendo en cuenta que este intervalo de valores corresponden exclusivamente a las pendientes de las isotermas de equilibrio del-etano y etileno, y que la diferencia entre los valores medios, de sus respectivos coeficientes de migración superficial calculados-

en el apartado 6.2.5. apartir de los experimentos con dichos hidrocarburos puros Tabla 6-6, es sólo de un 9%, se puede afirmar, de acuerdo con Barrer (1941), Weaver y Metzner (1966) y Horiguchi (1971), el aumento de  $D_s$  con el recubrimiento dentro de este intervalo, se debe al efecto favorable que tiene sobre el mecanismo de migración superficial la creciente repulsión entre las moléculas adsorbidas, al irse saturando la superficie del adsorbente.

El notable aumento del coeficiente de migración superficial para valores de  $K$  inferiores a 200, se debe a que en este intervalo los valores corresponden exclusivamente a las pendientes a las isothermas de equilibrio del metano, cuyo coeficiente de migración superficial es notablemente mayor que los del etano y etileno (Tabla 6-6).

A partir de las Figuras 6-21 , 6-22 y con el fin de poner de manifiesto la contribución del mecanismo de migración superficial a la transferencia total de materia en el interior de las partículas de adsorbato, en la Figura 6-23, se representa el término  $(K D_s / D_i) \cdot 100$  para diferentes valores de  $K$ .

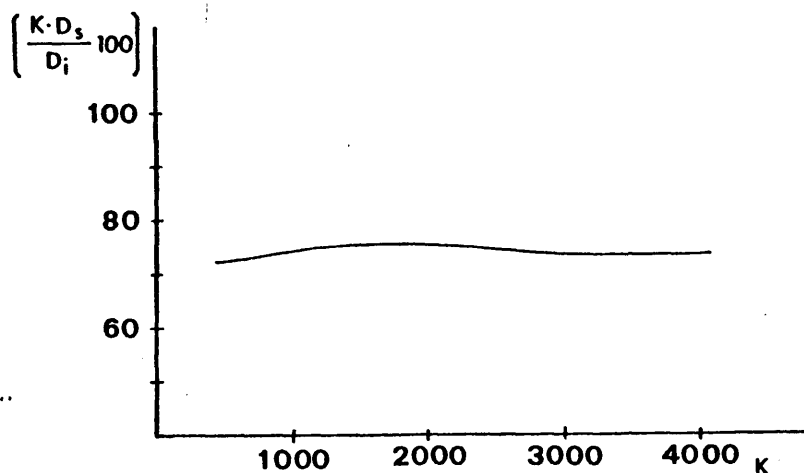


Figura 6.23: Contribución de la migración superficial al transporte global de materia en el interior de las partículas de adsorbente.

Se observa que en todo el intervalo de valores de K del 70 al 80% de la transferencia global de materia en el interior de las partículas del adsorbente, se debe a la migración superficial, demostrándose la importancia del término  $K D_s$  en el valor global del coeficiente de difusión interna.

A partir de las Figuras 6-22 y 6-23, se han determinado un valor medio de  $D_g$  ( $D_g = D_i - K D_s$ ) de  $0,001 \text{ cm}^2/\text{s}$  en el intervalo de valores de K de 2000 a 4000 (zona recta de la curva característica).

Si se calcula el factor de tortuosidad del adsorbente - para la adsorción del etano y etileno (únicos hidrocarburos con puntos experimentales en el tramo recto de la curva cinética característica) mediante la ecuación [10]:

$$\tau = \frac{D_K \cdot \epsilon}{D_g} \quad [10]$$

con los valores;  $D_g = 0.001 \text{ cm}^2/\text{s}$  acabado de indicar;  $D_K = 0.0075 \text{ cm}^2/\text{s}$  valor medio de los obtenidos para ambos hidrocarburos con la ecuación [5] y  $\epsilon = 0.715$  (Tabla 6-1), resulta un valor 5.4 coincidente con el indicado en la bibliografía, Smith (1970).

La alineación de todos los valores de los coeficientes de difusión interna, encontrada para los hidrocarburos estudiados en sus mezclas, al representarlos frente a las pendientes de las isotermas de equilibrio Figura 6-21 se debe a:

- Predominio manifiesto del mecanismo de migración superficial sobre el de difusión en la fase gaseosa que ocupa los poros.

- Predominio de las variaciones de las pendientes de las isotermas de equilibrio K respecto a las variaciones de los coeficientes de migración superficial  $D_s$ , para los intervalos de concentraciones estudiadas.

- Para un mismo intervalo de las pendientes de las isotermas de equilibrio K, la alineación que se detecta implica valores parecidos de los coeficientes de migración superficial  $D_s$ , como sucede en el caso del etano y etileno.



A partir de la curva cinética característica, se pueden determinar pues el coeficiente de difusión interna de cualquier compuesto ( puro ó en mezcla con otros ), sin más dato que el de equilibrio, es decir, valores de las pendientes de las isothermas de equilibrio de dichos compuestos en la mezcla de que forme parte.

Así pues, conviene insistir en que la importancia de esta curva cinética característica es manifiesta, pues permite conocer datos cinéticos imprescindibles para diseño y de difícil obtención experimental, a partir de simples datos de equilibrio fáciles de establecer por experimentación ó a partir de la curva característica de equilibrio de los adsorbentes.

## 7. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de la presente investigación son:

1º) Se han obtenido las isotermas de equilibrio de adsorción-desorción de los hidrocarburos metano, etano y etileno a -20 y 50º C sobre zeolita 13X y a 20º C sobre carbón activo AC-40, en un intervalo de presiones de 0-250 mm Hg; comprobando la reversibilidad de los fenómenos.

2º) Mediante un modelo matemático para la difusión en los poros, teniendo en cuenta el fenómeno de migración superficial simultáneo, se han calculado los coeficientes de difusión interna de los hidrocarburos metano, etano y etileno, puros y en mezclas binarias y ternarias en carbón activo AC-40, en un intervalo de presiones parciales de 0-300 mm Hg y a 20º C.

3º) Los valores de los coeficientes de difusión interna obtenidos para los hidrocarburos puros, comprendidos en el intervalo  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s en las condiciones estudiadas, disminuyen al aumentar sus respectivas presiones parciales, y para valores fijos de éstas, aumentan en el orden: metano, etileno y etano.

4º) Se han calculado los coeficientes de migración superficial para los hidrocarburos puros en las condiciones de experimentación. Los valores obtenidos del orden de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, aumentan ligeramente con el recubrimiento de la superficie del adsorbente y también en el orden etano, etileno y metano.

5º) Excepto en el caso del etileno en su mezcla binaria con metano, los coeficientes de difusión interna individuales de los tres hidrocarburos en sus mezclas, fueron siempre inferiores

res a los correspondientes a los hidrocarburos puros y tanto menores cuanto menor era su concentración inicial en la mezcla y mayor su presión parcial en la misma.

6º) Las variaciones relativas de los valores de los coeficientes de difusión interna de los tres hidrocarburos puros y en sus mezclas en las condiciones estudiadas, coinciden con las observadas en las pendientes de sus respectivas isothermas de equilibrio, demostrándose la gran incidencia de éstas últimas sobre los indicados coeficientes de acuerdo con la expresión:

$$D_i = D_g + K D_s$$

7º) En el intervalo de concentraciones investigado, entre el 70 y el 80% de la transferencia de materia global en el interior de las partículas de adsorbente se debe a la migración superficial.

8º) Calculado el factor de tortuosidad del carbón activo utilizado, resultó un valor 5,4 coincidente con el de la bibliografía.

9º) Representados los 210 valores de los coeficientes de difusión interna del metano, etano y etileno, puros y en sus mezclas binarias y ternarias, en carbón activo AC-40 a 20º C frente a los valores medios de las pendientes K de las isothermas de adsorción correspondientes, se han alineado con una desviación media inferior al 5% sobre una curva única. No habiendo antecedente bibliográfico alguno sobre esta correlación obtenida, se ha denominado curva cinética característica.

10º) La curva cinética característica permite determinar los coeficientes de difusión interna para los hidrocarburos investigados y sus mezclas, en condiciones distintas de las estudiadas y muy probablemente los de otras sustancias de características no muy alejadas de las de aquéllos, simplemente a partir de datos de equilibrio, es decir, de los valores de las pendientes K de las isothermas de adsorción que correspondan.

## 8. RECOMENDACIONES

1º) Estudio de la difusión de las mezclas de metano, -etano y etileno sobre carbón activo AC-40 a temperaturas superiores e inferiores a la de la presente investigación, para poder de terminar la influencia de esta variable sobre la curva cinética característica.

2º) Ampliar el estudio de difusión en carbón activo --AC-40 a mezclas de hidrocarburos con mayor capacidad de adsorción que los estudiados, a fin de comprobar el grado de ajuste de sus coeficientes de difusión interna a la curva cinética característica aquí deducida.

3º) Ampliar el estudio de difusión a sistemas con parecidas capacidades de adsorción y probables diferentes valores -de los coeficientes de difusión, tanto en la fase gaseosa que llena los poros como de migración superficial, por ejemplo el formado por n-butano, buteno-1, butadieno e isobutileno en Tamiz 5A, -con el fin de determinar las limitaciones del ajuste de los coeficientes de difusión interna a curvas cinéticas características.

4º) Predicción de las curvas y tiempos de rotura de --los lechos fijos de adsorbente a partir de los coeficientes de difusión interna de los componentes de la mezcla a separar.

## 9. APENDICE

### 9.1 DETALLE DE LOS MATERIALES EMPLEADOS

#### 9.1.1 CARACTERISTICAS DEL LECHO DE ADSORCION

##### i) Dimensiones de las partículas.

Se determinaron los diámetros y longitudes de un determinado número de partículas, adoptándose los valores medios. Las medidas se hicieron directamente con un calibrador y los resultados se presentan en las filas 8 y 9 de la Tabla 6-1.

##### ii) Densidad y porosidad de las partículas.

La densidad aparente,  $d_A$ , se determinó por picnometría de mercurio en un porosímetro y la densidad real,  $\rho_s$ , por picnometría con helio, los resultados se muestran en las filas 5 y 11 de la Tabla 6-1

El volumen total de poros del adsorbente empleado,  $V_p$ , se determinó a partir de los valores obtenidos de las densidades real y aparente, mediante la expresión:

$$V_p = \frac{1}{d_A} - \frac{1}{\rho_s}$$

La porosidad real de la partícula,  $\epsilon_p$ , se calculó a partir de la relación:

$$\epsilon_p = V_p d_A$$

Los resultados obtenidos para  $V_p$  y  $\epsilon_p$  se reseñan en las filas 14 y 15 de la Tabla 6-1

iii) Superficie específica.

En esta investigación y dado que el carbón activo empleado posee un tamaño de poros relativamente grande, se utilizó el nitrógeno como gas adsorbato, a la temperatura de 79°K, en la determinación de la superficie específica mediante el método volumétrico B.E.T. El resultado obtenido se detalla en la fila 12 de la Tabla 6-1.

iv ) Cálculo del volumen del adsorbente.

Para determinar el volumen ocupado por el lecho adsorbente, se tomo la misma cantidad de carbón activo empleada en los experimentos, midiendose la altura que ocupaba el lecho de adsorción de tal modo que el volumen real ocupado por el lecho,  $V$ , sería:

$$V = V_L (1 - \alpha_L)$$

siendo  $V_L$  el volumen teórico ocupado por el lecho de adsorbente y  $\alpha_L$  la porosidad del lecho.

Los parámetros necesarios para el cálculo de  $V_L$ , figuran en la Tabla 6-1, resultando un volumen real ocupado por el adsorbente:

$$V_L = 62.18 \text{ cm}^3$$

9.1.2. PUREZA DE LOS GASES UTILIZADOS

Al igual que el adsorbente, los adsorbatos empleados se eligieron por su importancia industrial.

La pureza de estos gases se detalla en la Tabla 9-1

TABLA: 9-1

GAS	DESIGNACION COMERCIAL	PUREZA GLOBAL	IMPUREZAS ( contenido límite)		
METANO	N 35	99.95	H <sub>2</sub> O	5	vpm
			N <sub>2</sub>	200	"
			O <sub>2</sub>	10	"
			H <sub>2</sub>	20	"
			C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	200	"
ETANO	CH 20	99.0	H <sub>2</sub> O	50	vpm
			N <sub>2</sub>	200	"
			O <sub>2</sub>	50	"
			C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	1	%
ETILENO	CH 33	99.93	H <sub>2</sub> O	5	vpm
			N <sub>2</sub>	40	"
			O <sub>2</sub>	10	"
			C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0.1	%

## 9.2. DETALLE DEL PROCEDIMIENTO

### 9.2.1. ANALISIS CROMATOGRAFICO: CONDICIONES GENERALES

- Mezcla: Helio-Metano-Etano-Etileno

Gas Portador: Helio N-45

Caudal; 30 cm<sup>3</sup>/m

Temperatura del Detector: 150°C  
Temperatura del Horno: 150°C  
Temperatura de la válvula de inyección: 40°C  
Corriente del Detector: 190 mA  
Columna: 14 pies, 1/8 pulgada, acero inoxidable. Porapak Q 80/100 mallas.

#### 9.2.2. CALCULO DEL VOLUMEN DE LA INSTALACION

A fin de calcular el volumen de la instalación total  $V_T$ , se ha considerado por separado una porción de la misma, situada a la derecha de las válvulas de aislamiento del lecho, de volumen  $V_A$ .

Las medidas se realizaron del modo siguiente: una vez hecho el vacío en todo el sistema hasta una presión de 0.1 mm de Hg, se mantenía la misma durante 24 horas a una temperatura constante de 20°C, llenándose a continuación de helio hasta una presión  $P_i$ , ligeramente superior a la atmosférica. Posteriormente, se introducía un volumen  $V$  de helio en la bureta de gases, a una presión atmosférica  $P_a$  y una temperatura ambiente  $T_A$ . Se introducía dicho volumen de helio,  $V$ , en la instalación, donde previamente, se habían cerrado las llaves de aislamiento del lecho, es decir, la zona de la derecha de las válvulas, de volumen  $V_A$ , se leía en el manómetro la nueva presión  $P_m$ , a continuación se abrían las llaves de aislamiento del lecho y la presión adquiría el valor final  $P_f$ , correspondiente al volumen total  $V_T$ .

En la determinación de  $V_A$  y  $V_T$ , se operó del siguiente modo:

En las condiciones iniciales:

$$V_A P_i = nRT$$

Expresión en la que todos sus términos son conocidos excepto el número de moles de helio,  $n$ , presentes en el volumen  $V_A$ , al comienzo del ensayo.



Después de añadir el volumen V. se transformaría en:

$$V_A P_m = n' RT$$

Siendo  $n'$  el número de moles de helio presentes en  $V_A$ , y como:

$$V P_A = (n' - n) RT$$

De las tres expresiones anteriores, resulta:

$$V_A = V \frac{P_a}{P_m - P_1}$$

y paralelamente:

$$V_T = V \frac{P_a}{P_f - P_1}$$

Este procedimiento se repitió varias veces, con diferentes valores de  $P_1$ , a fin de precisar las medidas. La tabla 9-2 reproduce los datos obtenidos en once ensayos diferentes.

Los valores medios de los respectivos volúmenes  $V_A$  y  $V_T$  resultaron ser:

$$V_A = 2005 \pm 36 \text{ cm}^3$$

$$V_T = 3038 \pm 49 \text{ cm}^3$$

Representando las desviaciones indicadas, unos errores del 1.5% en las dos medias.

TABLA 9-2

DETERMINACION DEL VOLUMEN DE LA INSTALACION

EXP	P <sub>a</sub> (mm Hg)	T (°C)	P <sub>i</sub> (mm Hg)	P <sub>m</sub> (mm Hg)	P <sub>F</sub> (mm Hg)	V (cm <sup>3</sup> )	V <sub>A</sub> (cm <sup>3</sup> )	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> )
1	709.5	20	36.5	71.5	60.0	97.7	1980	2981
2	709.5	20	58.5	93.0	81.0	98.0	2015	3090
3	709.5	20	16.0	51.5	39.5	97.4	1946	2972
4	709.5	20	39.5	74.5	62.5	97.8	1968	2984
5	709.5	20	62.5	96.0	85.0	97.9	2073	3087
6	709.6	20	85.0	119.0	107.5	98.1	2047	3093
7	709.6	20	17.5	53.0	42.0	98.3	1978	2876
8	709.5	20	42.0	77.5	65.0	97.9	1970	3053
9	709.5	20	65.0	99.0	88.0	97.8	2040	3016
10	709.5	20	88.0	123.0	110.5	97.9	1984	3087
11	709.4	20	134.0	167.5	156.5	97.4	2062	3070

### 9.3. PROGRAMA DE CALCULO.

```
DIMENSION ALAMB(300),COEF(300)
DIMENSION X(5),Y(5),TITULO(16),TI(12),CE(12)
DATA X,Y/10.,20.,40.,60.,100.,1.7,0.89,0.48,0.35,0.24/
COMMON UVED,UVE,ROP,RO,ALFAP,ALFAS,RAD,AK1,CE,ROM,AMUN,EMEN,TEMP,
*P,DEI,OMEGAD,C,T,BETA,GAMA,AV,REM,DELTA,DG,SCH,AKG,EPS,ETA,AK,OMG,
*,ALAMB,SIG,TAU,FI,TERM,COEF,YMAX
5READ(5,1001,END=999) (TITULO(I),I=1,16)
WRITE(6,1002)TITULO
READ(5,1003) UVED
READ(5,1004) ALFAS
WRITE(6,1005) UVED,ALFAS
READ(5,1004) RAD
READ(5,1004) RO
READ(5,1004) ROP
READ(5,1004) ALFAP
WRITE(6,1006) RAD,RO,ROP,ALFAP
READ(5,1003) UVE
READ(5,1004) GE
READ(5,1004) P
READ(5,1004) DTE
READ(5,1003) C
WRITE(6,1007) UVE,GE,TEMP,P,C
READ(5,1003) ROM,AMUN,EME1,EME2,EMEM
EMEF=(EME1+EME2)/(EME1*EME2)
FACH=SQRT(EMEF)
RAD(5,1004) OMEGAD
RAD(5,1004) SIG2
WRITE(6,1008) ROM,AMUN,EMEM,OMEGAD,SIG2
READ(5,1004) AK1
WRITE(6,1009) AK1
READ(5,1004) YMAX
NDEI=0
AL=ALFAP*(1.-ALFAP)*AK1
BETA=AL*UVED/(ROP*UVE)
AV=(3.*(1.-ALFAS))/RAD
REM=6.*GE/(AMUN*AV)
DELTA=(1.-ALFAS)**0.2
DG=(0.001858*FACH*TEMP**1.5)/(P*OMEGAD*SIG2)
SCH=AMUN/(ROM*DG)
AKGC=DELTA*GE/(C*MEM*SCH**0.6667)
IF (REM-100.) 1,2,2
1IF (REM.LE.10.) GO TO 4
DO 70 I=1,4
MNP=I
IF (REM.GE.X(I).AND.REM.LE.X(I+1)) GO TO 60
70CONTINUE
60YY=(Y(MNP+1)-Y(MNP))*(REM-X(MNP))/(X(MNP+1)-X(MNP))+Y(MNP)
AJD=YY*(1.-ALFAS)**0.2
```

```

40AKG=((GE*AJD)/(C*MEM)/(AMUN/(ROM*DG))**(2./3.))
GO TO 3
4AKG=17.*AKGC/REM
GO TO 3
2AKG=1.46*AKGC/(REM**0.41)
3WRITE(6,1010) BETA,REM,DG,SCH,AKG,YMAX
L=0
READ(5.200 ) N
201L=L+1
READ(5,2003) TI(L),CE(L)
WRITE(6,2005) TI(L), CE(L)
IF(L.NE.N) GO TO 201
21IF(NDEI.NE.0) GO TO 5
WRITE(6,2004) SUM,DESV,N
EPS=DEI/(AKG*RAD)
GAMA=AL/(ALFAP*DEI)
WRITE(6,1011) DEI,EPS,GAMA
DARG=0
S=0
DO 15 I=1,300
M=I
DARG1=-1.5707960
DARG2=1.5707960
DIF1=-1.
DIF2=1.
S=S+3.1415926
102IA=1
103ARG=DARG+S
AK=3.*BETA-EPS*ARG**2
DIF=TAN(DARG)/ARG-AK-ARG**2)
IF(DIF) 115,111,105
105DIF2=DIF
DARG2=DARG
GO TO (106,108),IA
106ETA=DARG1
GO TO 110
115DIF1=DIF
DARG1=DARG
GO TO (107,108),IA
107ETA=DARG2
110DARG=DARG*(ETA-DARG)/10.
IA=2
GO TO 103
108ARG1=DARG+S
ARG2=DARG+S
IF((ARG2-ARG1)/ARG2-0.0001) 111,111,109
109DARG=DARG1-(DARG2-DARG1)*DIF1/(DIF2-DIF1)
GO TO 102
111OMG=ARG
ALAMB(I)=- (OMG**2)/(GAMA*RAD**2)
SIG=OMG*COS(OMG)
TAU=SIN(OMG)
FI=(-AK+2.*(EPS-1.))*TAU
COEF(I)=6.*BETA*(SIG-TAU)/(((1.+2.*EPS)*SIG-FI)*OMG**2)
IF(COEF(I)-0.0001) 13,13,14
14CONTINUE

```

```

15CONTINUE
  WRITE(6,1015)
13WRITE(6,1013)
  TIEMPO=0.
  TE=DTE
  L=1
  SUM=0
16SUMA=0.
  TIEMPO=TIEMPO+TE
  DO 17 I=1,M
    TERM=COEF(M+1-I)*EXP(ALAMB(M+1-I)*TIEMPO)
  17SUMA=SUMA+TERM
171EFE=YMAX+SUMA
  IF(TIEMPO-TI(L)) 1016,1017,1016
1017SUM=SUM+ABS(EFE-CE(L))
  DESV=(SUM/L)*1000000.
202L=L+1
1016CONTINUE
  YNOR=(EFE-YMAX)/(1.-YMAX)
  CDESNR=1.-YNOR
18WRITE(6,1014)TIEMPO,EFE,YNOR,CDESNR
  IF (YNOR.LT.0.0004)GO TO 21
19IF (TIEMPO.GE.0.1) TE=0.02
  IF (TIEMPO.GE.6.) TE=1.
  IF (TIEMPO.GE.600.) TE=30
  GO TO 16
1001FORMAT(16A4)
1002FORMAT('1',////10X,16A4////)
1003FORMAT(5E10.6)
1004FORMAT(F10.6,I3)
1005FORMAT(// 'DATOS DEL LECHO',20X,'UVED=',E11.4,4X,'ALFAS=',F10.5)
1006FORMAT(// 'DATOS DE ADSORBENTE',15X,'RAD=',F10.6,6X,'RO=',F10.6,
  *7X,'ROP=',F10.6,6X,'ALFAP=',F10.6)
1007FORMAT(// 'DATOS DE LA INSTALACION',12X,'UVE=',F12.5,4X,'GE=',
  *F10.6,7X,'TIEMPO=',E12.5,3X,'HP=',F10.6,2X,'HC=',E12.5)
1008FORMAT(// 'PROPIEDADES DE LA MEZCLA',11X,'ROM=',F12.5,4X
  *'AMUN=',E12.5,3X,5HEMEM=F12.5,3X,7HMEGAD=F10.6/36X,5HSIG2=,
  *F6.3)
1009FORMAT(// 'PENDIENTE DE LA ISOTERMA',11X,'AK1=',F14.6////
  *'VARIABLES AUXILIARES')
1010FORMAT(// 'BETA=',E15.7,3X,'REM=',E15.7,3X,'DG=',E15.7,3X,
  *'SCH=',E15.7,3X,'AKG=',E15.7/1X,5HYMAX=E15.7/// 'RESULTADOS
  *EXPERIMENTALES'//4X,'TIEMPO',10X,'FUNCION'/3X,'(MINUTOS)',
  *8X,'(C/CO)')
1011FORMAT(// 'COEFICIENTE DE DIFUSION',12X,'DEI=',F10.6,5X,'EPS='
  *E15.7,5X,'GAMA=',E15.7///6X,'OMG(I)',14X,'LAMB(I)',15X,'COEF(I)'
  *)
1012FORMAT(E15.7,6X,E15.7,6X,E15.7)
1013FORMAT(//// 'RESULTADOS'//2X,'TIEMPO',16X,'FUNCION',18X,
  *4HYNOR,21X,6HCDESNR)
1014FORMAT(F13.3,10X,F10.5,10X,E15.7,10X,E15.7.LOX,E15.7)
1015FORMAT(//// 'EL NUMERO DE COEFICIENTE ES MAYOR QUE 300')
2002FORMAT(I2)
2003FORMAT(2F10.5)
2004FORMAT(//4X,'SUM',1PE15.5,4X,'DESV=',1PE15.5,4X,'N=',I5//60(1H*))
2005FORMAT(2X,F8.1,9X,1PE15.7)
999CONTINUE
  STOP

```

#### 9.4 TIEMPO DE EQUILIBRIO

Debido a que el tiempo necesario para realizar el análisis cromatográfico de cada muestra gaseosa fue de dos minutos, el intervalo mínimo entre tomas de muestras, durante el desarrollo de la adsorción, estaba por tanto también limitado a dos minutos. No pudiéndose detectar experimentalmente variaciones en el tiempo de equilibrio inferiores a dicho intervalo.

A continuación, se estudia las posibles variaciones no detectadas en el tiempo de equilibrio, al hacerlo el coeficiente de difusión interna.

Al aplicar la ecuación [54] a dos experimentos de diferentes tiempos de equilibrio, la diferencia entre sus coeficientes de difusión interna, estará relacionada con sus respectivos tiempos de equilibrio por :

$$\nabla D_1 = a_1 (t_{e1})^{b_1} - a_2 (t_{e2})^{b_2} \quad [9-1]$$

donde los subíndices 1 y 2, hacen referencia a los dos experimentos que se comparan;  $\nabla D_1$ , es  $(D_{11} - D_{12})$ ; "a" y "b" son los parámetros de la ecuación [54], obtenidos mediante el programa de -- cálculo indicado en el Apéndice 9.3 al operar del modo explicado en el Apartado 6.2.1.

Al despejar  $\text{Lm}(t_{e2})$  de la ecuación [9-1], se obtiene:

$$\text{Lm}(t_{e2}) = \frac{1}{b_2} \left( \frac{a_1 (t_{e1})^{b_1} - \nabla D_1}{a_2} \right) \quad [9-2]$$

La ecuación [9-2], permite determinar el valor de  $t_{e2}$ , y por tanto la variación en el tiempo de equilibrio ( $t_{e1} - t_{e2}$ )

una vez fijados los valores de  $t_{el}$ ,  $\nabla D_1$  y conocidos los parámetros "a" y "b" de ambos experimentos.

Con el fin de compara dos experimentos, donde la diferencia entre sus coeficientes de difusión interna sea máxima, se aplicará la ecuación [9-2] a la primera y última de las cinéticas de los tres hidrocarburos puros y así determinar la variación máxima en los tiempos de equilibrio de dichos hidrocarburos puros, en el intervalo de concentraciones aquí experimentado.

TABLA: 9.3

Hidrocarburo	$K_1$	$t_{el}$ (s)	$a_1$	$b_1$	$D_{11}$ ( $cm^2/s$ )
Metano	174.72	420	0.183982	-0.91001	0.00075
Etano	3224.21	480	2.69996	-1.00000	0.00562
Etileno	3398.31	480	2.80957	-0.99869	0.00585

Hidrocarburo	$K_2$	$a_2$	$b_2$	$D_{12}$ ( $cm^2/s$ )	$\nabla D_1$ ( $cm^2/s$ )
Metano	74.70	0.165601	-1.00000	0.00038	0.00037
Etano	323.07	0.55699	-1.01807	0.00105	0.00457
Etileno	232.22	0.381198	-0.99946	0.00085	0.00500

En la Tabla 9-3, se han representado los parámetros de la ecuación [9-2] ("a", "b", K), para la primera y última de las cinéticas indicadas en las tablas 6-3, 6-4 y 6-5, correspondientes a los hidrocarburos puros metano, etano y etileno, respectivamente. Los valores de los coeficientes de difusión interna

( $D_1$ ), se han obtenido mediante la curva cinética característica - con el valor correspondiente de la pendiente de la isoterma de -- equilibrio (K). El tiempo de equilibrio  $t_{e1}$ , ha sido 480 s (8 m) para el etano y etileno, y 420 s (7 m.) para el metano; valores- medios de los tiempos experimentales que figuran en las Tablas 6-3 6-4 y 6-5.

En la Tabla 9-4, se han representado los valores resul- tantes de  $t_{e2}$ , obtenidos mediante la ecuación 9-2 y los paráme- tros de la Tabla 9-3, así como la variación en el tiempo de equi- librio  $\nabla t_e = t_{e1} - t_{e2}$

TABLA: 9.4

Hidrocarburo	$t_{e2}$ (s)	$\nabla t_e$ (s)
Metano	430	10
Etano	472	8
Etileno	424	56

Observese, como la máxima variación posible en el tiem- po de equilibrio, dentro del intervalo de concentraciones experi- mentado, fue inferior siempre a 60 s. Justificandose de esta for- ma, que con el método de análisis empleado, los tiempos de equili- brio experimentales sean aparentemente constantes. No obstante, - al recalcular los coeficientes de difusión interna ( $D_1'$ ) con los - nuevos tiempos de equilibrio  $t_{e2}$  (Tabla 9-5), se observa que la máxi- ma diferencia encontrada fue de un 7% en el caso del metano, pu- diéndose por tanto asegurar, que la diferencia entre los valores-



de los coeficientes de difusión interna aquí obtenidos, y los resultados si se hubiera considerado una variación continua en los tiempos de equilibrio, es despreciable.

TABLA: 9.5

Hidrocarburo	$D_{12}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D'_{12}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\nabla D_{12}^{\%}$
Metano	0.00038	0.00041	7
Etano	0.00105	0.00110	4.5
Etileno	0.00085	0.00090	5

#### 9.5 AJUSTE $D_1(K)$ PARA K MENOR DE 2000.

Mediante un programa de regresión lineal, se ajustaron los valores experimentales de  $D_1$ , a un polinomio de grado diez en K:

$$D_1 = a_0 + a_1 K + a_2 K^2 + \dots + a_{10} K^{10}$$

En la Tabla 9.6, se indican los valores obtenidos para los parámetros de la ecuación anterior.

TABLA: 9.6

PARAMETRO (a <sub>1</sub> )	VALOR
0	.8.9785 10 <sup>-5</sup>
1	5.1601 10 <sup>-6</sup>
2	-1.1958 10 <sup>-8</sup>
3	2.4441 10 <sup>-11</sup>
4	-2.9717 10 <sup>-14</sup>
5	2.2266 10 <sup>-17</sup>
6	-1.0540 10 <sup>-20</sup>
7	3.1530 10 <sup>-24</sup>
8	-5.7697 10 <sup>-28</sup>
9	5.8875 10 <sup>-32</sup>
10	-0.2564 10 <sup>-35</sup>

## 10. BIBLIOGRAFIA

- ABRAM, J. C. (1973). Water Research Association Conference. In -  
glaterra (1973).
- AHN, Y. (1966). Tesis, Universidad de Iowa, Estados Unidos (1966).
- ALLEN, P. W. (1968). Tesis, Universidad de Colorado, Estados Uni-  
dos (1968).
- ANZELIUS, A. (1926). Z. Argen. Math. Mech., 6, 291, (1926).
- BABBIT, J. D. (1950). Can. J. Res. 28 A, 449, (1950).
- BARNEBY, H. L. (1965). J. Air Pollution Control Assoc., 15, 422 ,  
(1965).
- BARRER, R. M. (1941). Diffusion in and through solids, Capítulo  
8, Cambridge University Press, Londres, (1941).
- BARRER, R. M., BARRIE, J. M. (1952). Proc. Roy. Soc., A 213, -  
250, (1952).
- BROUGHTON, D. B. (1977). Chem. Eng. Progres, Octubre, (1977).
- BROWN, N. L.; MULLINS, J. C.; MELSHEINER, S. S. (1978). A.I.C.H.E.,  
Symposium Series, 179, 74, (1978).
- BRUNAUER, F. (1940). J. Ame. Chem. Soc., 62, 1723, (1940).
- BUTT, J. B.; FOSTER, R. N. (1960). A.I.C.H.E. J., 12, 180, (1960).
- CARMAN, P. S.; RAAL, F. A. (1951). Proc. Roy. Soc. 209, 38, (1951)
- CARMAN, P. S. (1954). Trans. Faraday Soc., 50, 842, (1954).

- CARMAN, P. S. (1956). Flow of gases through porous media. Butterworth. Londres, (1956).
- CHAO, R.; HOELSCHER, H. E. (1966). A.I.C.H.E., 11, 12, 271, (1966).
- COLWEL, C. J.; DRANOFF, J. S. (1971). Ind. Eng. Chem. Fundamental 10, 65, (1971).
- COSTA, E. (1969). Ana. Quim., 65, 1047, (1969).
- COSTA, E. y col. (1981). A.I.C.H.E., 11, 27, 5, (1981).
- CURRIER, J. A. (1960). J. Appl. Phys., 11, 314, (1960).
- DE BOER (1968). The dynamical character of adsorption. Claredon Press. Oxford, (1968).
- EDESKUTY, F. J.; AMUNDSON, N. R. (1952 a). Jour. Phys. Chem., 56, 148, (1952).
- EDESKUTY, F. J.; AMUNDSON, N. R. (1952 b). Ind. Eng. Chem., 44, (7) 1698, (1952).
- EDESKUTY, F. J.; AMUNDSON, N. R. (1952 c). Ind. Eng. Chem., 44, (7), 1704, (1952).
- ERMENC, E. D. (1961). Chem. Eng. Mayo, 29, (1961).
- FENG, C. F.; KOSTROV, V. V.; STEWART, W. E. (1974). Ind. Eng. - Chem. Fundamental. 13, (1), 5, (1974).
- FENG, C. F.; STEWART, W. E. (1973). Ind. Eng. Chem. Fundamentals 12, (2), 143, (1973).
- FLEMING, J. B. y col. (1964). Chem. Eng., 71, 69, (1964).
- FURNAS, C. C. (1932). Bur. Mines Bull., 361, (1932).
- FUROSAWA, T.; SMITH, J. M. (1973). Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 12, 197, (1973).
- GAHSON, B. W. (1951). Chem. Eng. Progr. 47, (1), 19, (1951).

- GAREIS, P. I. y col. (1965). Ind. Eng. Chem., 57, 27, (1965).
- GILES, C. H., EWANS, T. H. (1960). J. Chem. Soc., 3973, (1960).
- GILLILAND, T. R.; BABBOUR, R. F.; RUSSELL, J. L. (1958). A.I.C.H.E. J., 4, 90, (1958).
- FLOOD, E. A. y col. (1952). Can. J. Chem., 30, 389, (1952).
- FREUNDLICH, H. (1926). Colloid and Capillary Chemistry. Methen, Londres, (1926).
- GRANT, R. J.; MILTON, N. (1964). Ind. Eng. Chem., 3, (3), 221, (1964).
- HAGOOD, H. W. (1958). Can. J. Chem., 36, 1384, (1958).
- HALL, K. R.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. (1966). Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, (2), 212, (1966).
- HASSLER, J. W. (1974). Purification with activated carbon. Chem. Publ. Co. Inc., Nueva York, (1974).
- HAUL, R. A. W. (1950). Angew. Chem., 62, 10, (1950).
- HAYWART, A.; TRAPNEL, B. N. Chemisorption. Butterwoths Publ., Londres, (1964).
- HERRAZ, J. V. (1974). Tesis, Universidad de Madrid, (1974).
- HIRSCHFELDER, J. O.; CURTIS, C. F.; BIRD, R. B. (1954). Molecular theory of gases and liquids. John Wiley, Nueva York.
- HORIGUCHI, Y.; HUDGINS, R. R.; SILVESTON, P. L. (1971). Can. J. - Chem. Eng., 49, 76, (1971).
- .. HOUGEN, O. A.; MARSHALL, W. R. (1947). Chem. Eng. Progrs., 4, - 197, (1947).
- KOKOSZKA, J. J. (1970). Tesis. Instituto Politécnico de Worces- ter. (1970).

- KONDIS, E. F.; DRANOFF, J. S. (1970 a). Advances in Chem. Series 102, 171, (1971).
- KONDIS, E. F.; DRANOFF, J. S. (1970 b). Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop. , 10, 108, (1970).
- KRASUK, J. H.; SMITH, J. M. (1965). Ind. Eng. Chem. Fundamentals 4, 102, (1965).
- LAGMUIR, R. I. (1918). J. Amer. Chem. Soc., 40, 1361, (1918).
- LEE, H.; CHI, C. W. (1971). A.I.C.H.E. Symp. Ser., 117, 67, 84 (1971).
- LEE, H.; WEBER, T. W. (1969 a). Cand. J. Chem. Eng.,47,54,(1969)
- LEE, H.; WEBER, T. W. (1969 b). Cand. J. Chem. Eng.,47,60,(1969)
- LEVINS, D. M.; GLASTONBURY, J. R. (1972). Trans. Inst. Chem. (Londres), 50, 32, 132, (1972).
- LEWIS, W. K.; GILLILAND, E. R.; CHERTOW, B.; HOFFMAN, W.H.(1950) J. Amen. Chem. Soc. 72, 1153, (1950).
- LORENTZ, H. A. (1927). Lectures on theoretical physics. Mac. Millan, Londres , (1927).
- MA, Y. H.; LEE, T. Y. (1977). Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 16, (1), 44, (1977).
- MA, Y. H.; ROUX, A. J. (1973). A.I.C.H.E.Jl., 19, (5),1055,(1973)
- MARCUSEN, L. (1970). Chem. Eng. Sci., 25, 1487, (1970).
- MARRON, T. C. (1979). Tesis. Universidad de Madrid. (1979).
- MARTIN, R. J. (1980). Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev., 19, (3), 435, (1980).
- MASAMUNE, S.; SMITH, J. M. (1965 a). A.I.C.H.E.Jl.,11,41, (1965)

- MASAMUNE, S.; SMITH, J. M. (1965 b). A.I.C.H.E. JI. 11, 34, (1965)
- MASAMUNE, S.; SMITH, J. M. (1964 a). A.I.C.H.E. JI., 10, 246, (1964)
- MASAMUNE, S.; SMITH, J. M. (1964 b). Ind. Eng. Chem. Fund., 3, 179, (1964).
- MASON, E. A.; EVANS, R. B.; WATSON, G. M. (1961). J. Chem. Phys. 35, 2076, (1961).
- MATTSON, J. H. (1971). Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker Inc. Nueva - York, (1971).
- MATTSON, J. S.; MARK, H. B.; HALBIN, M. D.; WEBER, W. J. (1969) J. Coll. Int. Secl., 35, (I), 116, (1969).
- MEYER, O. A.; WEBER, T. W. (1967). A.I.C.H.E. JI., 13, 457, (1967)
- MICHAELS, A. S. (1959). A.I.C.H.E. JI., 5, 270, (1959).
- MILLER, D. N.; KIRK, R. S. (1962). A.I.C.H.E. JI., 8, 183, (1962).
- MILLER, C. O.; CLUMP, C. W. (1970). A.I.C.H.E. JI., 16, 169, (1970)
- NEMETH, E. J.; STUART, E. B. (1970). A.I.C.H.E. JI., 16, 999, (1970)
- NUSSELT, W. Z. (1911). Ver. Dent. Ing., 55, 2021, (1911).
- OLTRA, F. (1964). Tesis. Universidad de Madrid, (1964).
- PATLEK, A. (1973). Bull. Math. Biol., 35, 81, (1973).
- PETERSEN, E. E. (1958). A.I.C.H.E. JI., 3, 443, (1958).
- POLLARD, W. G.; PRESENT, R. D. (1948). Phys. Rev., 73, 762, (1948)
- RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. (1972). J. Chem. Phys., 57, (2), (1972).
- RASMUSON, A.; NERETNIEKS, I. (1980). A.C.H.E. JI. 26, 686, (1980).

- RAZOUK, R. I. y col. (1966). J. Phys. Chem., 69, 1805 (1965).
- RIEKERT, L. (1971). A.I.C.H.E.Jl., 17, 446, (1971).
- RIVAROLA, J. B.; SMITH, J. M. (1964). Ind. Eng. Chem. Fundam. Quart., 3, 308, (1964).
- ROBERTS, P. V.; YORK, R. (1967). Ind. Eng. Chem. Process. Design Develop., 6, 516, (1967).
- ROI, R. S. y col. (1966). Radiöchim. Acta, 5, 30, (1966).
- ROSEN, J. B. (1954). Ind. Eng. Chem., 46, 1590, (1954).
- ROSEN, J. B. (1952). J. Chem. Phys., 20, 387, (1952).
- ROSS, J. W. y GOOD, R. J. (1956). J. Phys. Chem., 60, 1167, (1956)
- ROUND, G. F.; HADGOOD, H. W.; NEWTON, R. (1966). Separation Sci. 1, 219, (1966).
- SATTERFIELD, C. N.; KATZER, J. R. (1971). Advances in Chem. Ser. 102, 193, (1971).
- SCHNEIDER, P.; SMITH, J. (1968). A.I.C.H.E.Jl., 14, 886, (1968).
- SCHUMANN, T. E. W. (1929). J. Franklin Inst. 208, 405, (1929).
- SITTING, M. (1967). Industrial gases manufacture and applications N.D.C., Londres, (1967).
- SLADEK, K. J.; GILLILAND, E. R.; BADDOUR, R. F. (1974). Ind. Eng Chem. Fundamentals, 13, 2, (1974).
- SMITH, J. M. (1970). Chemical engineering kinetics. Mc. Graw-Hill Book Co., 2ª Ed., Nueva York, (1970).
- SMITH, R. K.; METZNER, A. B. (1964). J. Phys. Chem., 68, 2741, (1964).
- STEVENS, A. M. (1975). Chem. Eng. Progrs., 82, 84, (1975).



SZEPESY, L.; ILLES, V. (1963). Acta Chim. Hung., 35, 3, (1963).

TESTIN, R. F.; STUART, E.B. (1967). A.I.C.H.E. Symp. Ser. 74, (63)  
10, (1967).

THOMAS, H. C. (1951). J. Chem. Phys., 19, 1213, (1951).

WEAVER, J. A.; METZNER, A. B. (1966). A.I.C.H.E. JI., 12, 655, (1966)

WEISZ, P.B.; SCHWARTZ, A. B. (1962). J. Catalysis. 1, 399, (1962).

ZWIEBEL, I.; YEO, G. (1978). A.I.C.H.E. Symposium Ser., 179,  
(74), 19, (1978).

